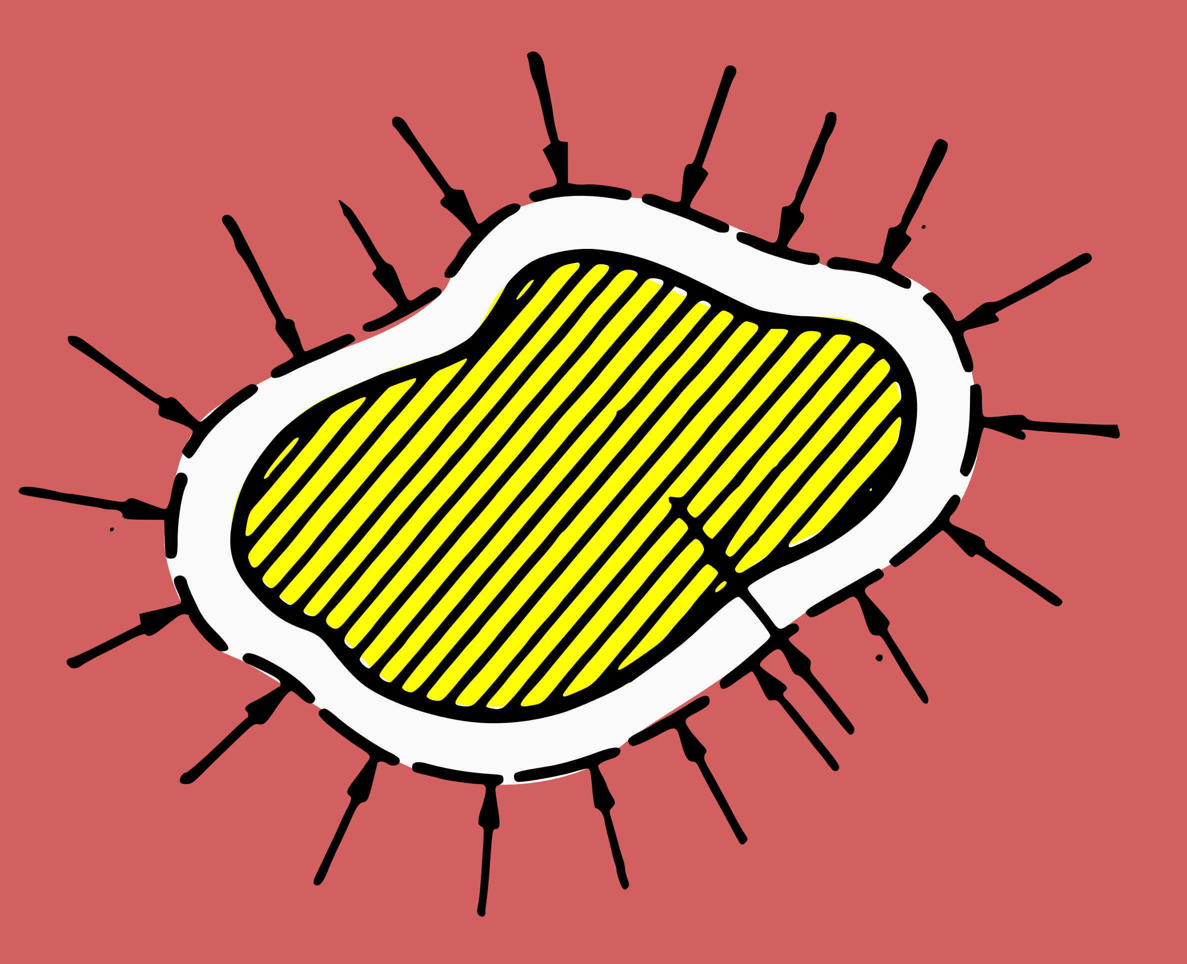
V. Kirillin, V. Sytchev, A. Sheindlin

THERMODYNAMIQUE TECHNIQUE



Éditions Mir Moscou

В. А. КИРИЛЛИН, В. В. СЫЧЕВ, А. Е. ШЕЙНДЛИН

ТЕХНИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ЭНЕРГИЯ» · МОСКВА

V. KIRILLIN, V. SYTCHEV, A. SHEINDLIN

THERMODYNAMIQUE TECHNIQUE

Deuxième édition

Editions Mir · Moscou

Traduit du russe
par V. KOLIMÉEV

на французском языке

PRÉFACE

Bien qu'en Union Soviétique et en d'autres pays on ait édité de nombreux cours de thermodynamique technique, nous avons décidé d'écrire un nouveau manuel à l'usage des étudiants des Ecoles supérieures préparant des ingénieurs de l'énergie et de la chaleur et des ingénieurs physiciens. Les raisons en sont les suivantes.

Etant donné que dans la plupart des écoles d'ingénieurs l'enseignement de la thermodynamique s'est hissé à un niveau plus élevé, nous avons jugé nécessaire d'exposer d'une manière plus approfondie un grand nombre de questions fondamentales de cette branche. Parmi ces questions il convient de signaler en premier lieu celles qui permettront de comprendre la généralisation des méthodes thermodynamiques à l'analyse de divers phénomènes physiques.

Il est évident qu'un cours moderne de thermodynamique technique doit refléter le niveau technique d'aujourd'hui et voire même celui de demain. Aussi est-il difficile de se représenter un manuel de thermodynamique moderne qui ne traite pas des diverses méthodes de transformation directe de la chaleur en énergie électrique, des méthodes modernes d'analyse de l'efficacité des cycles des installations thermiques, des questions de la thermodynamique des gaz dissociés et ionisés et certaines autres.

Etant d'avis que l'exposé de certaines questions de la physique statistique et de la théorie cinétique des gaz, proposé dans divers cours de thermodynamique technique est à notre sens injustifié, nous nous sommes bornés à une brève analyse du sens statistique du deuxième principe de la thermodynamique.

Puisque, en règle générale, un cours spécial de thermodynamique chimique n'est pas professé aux Ecoles supérieures alors que dans

la technique de la chaleur moderne les différentes transformations s'accompagnant de réactions chimiques, de dissociation et d'ionisation occupent une place éminente, nous avons cru nécessaire de consacrer un chapitre pour exposer succinctement la thermodynamique chimique et permettre ainsi au lecteur de se faire une idée des méthodes utilisées dans la description thermodynamique des processus chimiques.

Les auteurs sont heureux de proposer leur ouvrage à l'attention bienveillante des lecteurs des pays francophones.

V. Kirillin
V. Sytchev
D. Sheindlin

CHAPITRE PREMIER

INTRODUCTION

1-1. La thermodynamique et sa méthode

La thermodynamique est la science qui étudie les lois de transformation de l'énergie.

Les bases de la thermodynamique ont été jetées au XIX-ième siècle lorsque le développement des machines thermiques a rendu nécessaire l'étude des lois qui régissent la transformation de la chaleur en travail. Pourtant, la méthode thermodynamique allait déborder du cadre de la technique de la chaleur et trouver de nombreuses applications dans les diverses branches de la physique, de la chimie et des autres sciences.

La thermodynamique permet d'établir les directions dans lesquelles peuvent évoluer les divers processus physiques et chimiques dans des systèmes donnés. Comme nous le verrons par la suite, la thermodynamique met en évidence les liaisons profondes qui existent entre les diverses propriétés de la substance matérielle. Les méthodes thermodynamiques permettent, lorsqu'on connaît, par exemple, la chaleur spécifique d'une substance, d'en calculer la densité et vice versa.

Contrairement à plusieurs branches de la physique et de la chimie, la thermodynamique n'opère pas avec des modèles quelconques de la structure de la substance et, en général, elle n'est liée directement à aucune représentation concrète de la microstructure de la substance.

C'est là que résident la force et la faiblesse de la thermodynamique. En effet, elle ne fournit par elle-même aucun renseignement sur les propriétés des substances. Mais si l'on possède certaines données sur les propriétés des substances ou des systèmes, les méthodes thermodynamiques permettent de tirer des conclusions intéressantes et importantes.

Le principe d'édification de cette science est bien simple. A sa base on trouve deux lois fondamentales (ou postulats, comme on dit parfois) établies expérimentalement et appelées principes de la thermodynamique. Le premier principe caractérise les phénomènes de transformation d'énergie d'un point de vue quantitatif, alors que

le second détermine le côté qualitatif (la direction d'évolution) des processus qui se déroulent dans les systèmes physiques *.

L'emploi de ces deux seuls principes permet d'obtenir, par des déductions rigoureuses, toutes les conclusions et propositions de la thermodynamique.

La thermodynamique est applicable à tous les systèmes pour lesquels sont valables ses principes.

Le premier principe de la thermodynamique représente, comme nous le verrons plus loin, l'expression quantitative de la loi de la conservation et de la transformation de l'énergie, il a donc un caractère général. Quant au second principe, il est basé sur l'expérience acquise par l'observation des systèmes macroscopiques qui nous sont directement accessibles.

Plus loin, dans ce premier chapitre, nous donnerons quelques renseignements, notions et définitions qui nous seront indispensables dans l'exposé de la thermodynamique proprement dite.

1-2. Paramètres d'état

Les substances matérielles se trouvent généralement dans l'un des trois états physiques principaux : gazeux, liquide ou solide **. Il est évident qu'un même corps ou une même substance peut se trouver, suivant les conditions, dans des états différents. Une substance considérée dans des conditions invariables données se trouvera toujours dans un seul et même état, c'est ainsi, par exemple, qu'à la pression atmosphérique normale et à la température de 400 °C l'eau ne pourra exister que sous forme de vapeur et aucunement sous forme d'un corps liquide ou solide.

Pour déterminer les conditions physiques concrètes dans lesquelles nous considérons une substance et partant déterminer d'une manière univoque l'état de cette substance, on introduit des caractéristiques d'état de la substance qui sont d'un usage commode et que l'on appelle *paramètres d'état.*

Les propriétés de la substance peuvent être intensives et extensives. Les propriétés sont dites intensives lorsqu'elles ne dépendent pas de la quantité de substance dans le système (exemple : pression, température, etc.).

Les propriétés qui dépendent de la quantité de substance dans le système sont appelées propriétés extensives. Un exemple de propriétés extensives est fourni par le volume qui varie, dans des conditions données proportionnellement à la quantité de substance : le volume de 10 kg de substance est 10 fois supérieur à celui de 1 kg.

---

* Ni le premier, ni le second principe de la thermodynamique ne partent d'une hypothèse quelconque sur la structure de la substance, ce qui confère, comme nous l'avons dit plus haut, toute leur généralité aux méthodes thermodynamiques.

** On considère parfois que le plasma, qui est un gaz ionisé, est un quatrième état de la substance.

Les propriétés extensives spécifiques, c'est-à-dire celles rapportées à l'unité de masse de la substance acquièrent le sens de propriétés intensives. C'est ainsi, par exemple, que le volume spécifique, la chaleur spécifique, etc., peuvent être considérés comme des propriétés intensives. Les propriétés intensives qui déterminent l'état d'un corps ou d'un ensemble de corps (système thermodynamique) sont appelées *paramètres d'état thermodynamiques* de ce corps (système).

Les paramètres d'état les plus commodes et donc les plus répandus sont la température absolue, la pression absolue et le volume spécifique (la densité) du corps.

L'un des paramètres essentiels est la température absolue. La température caractérise l'état thermique du corps. On sait par expérience que la chaleur ne peut passer spontanément que des corps plus chauds aux corps moins chauds, c'est-à-dire des corps ayant une température plus élevée à ceux dont la température est moins élevée. Ainsi, les températures des corps déterminent le sens de transfert spontané de la chaleur entre ces corps *.

La température peut être mesurée à l'aide de thermomètres, par exemple. Puisque les propriétés physiques des substances dépendent plus ou moins de leur température, on peut utiliser, en qualité de thermomètre, un appareil basé sur une mesure précise et facilement reproduisible de ces propriétés.

Chaque appareil employé pour la mesure des températures doit être gradué (calibré) conformément à une échelle rigoureusement définie. Actuellement on emploie les diverses échelles de températures: l'échelle Celsius, l'échelle Fahrenheit, l'échelle Réaumur et l'échelle Rankine. Les relations entre ces échelles sont données dans le tableau 1-1. La plus employée est l'échelle centésimale (centigrade) internationale (échelle Celsius) dans laquelle l'intervalle fondamental entre le point de fusion de la glace et le point d'ébullition de l'eau à la pression atmosphérique normale est subdivisé en cent parties égales (degrés).

Cependant, le rôle le plus important en thermodynamique revient à l'échelle thermodynamique de température absolue qui sera examinée plus loin (voir chap. 3).

La *pression absolue* ** qui est un autre paramètre d'état essentiel représente la force agissant perpendiculairement à la surface du corps et rapportée à l'unité d'aire de cette surface.

---

* On montrera plus bas (voir chap. 3) qu'il est possible de transférer de la chaleur d'un corps moins chaud à un corps plus chaud, mais la réalisation de ce processus est tributaire d'un autre, qui bien souvent est lié à la dépense d'une certaine quantité de travail. On voit donc qu'un tel transfert de chaleur d'un corps froid à un corps chaud n'est pas une transformation spontanée.

** La pression excédentaire, c'est-à-dire la différence entre la pression absolue et la pression barométrique, ne détermine pas l'état de la substance et ne constitue donc pas un paramètre d'état parce qu'elle dépend elle aussi de l'état (de la pression) du milieu ambiant.

Tableau 1-1

Relations entre diverses échelles de température

Echelle	Celsius t, °C	Rankine T, °Ra	Fahrenheit t, °F	Réaumur t, °R
Celsius, °C	—	$\frac{5}{9}$ T °Ra—273,15	$\frac{t\ °F-32}{1,8}$	1,25 t °R
Rankine, °Ra	1,8 (t°C+ +273,15)	—	t °F+459,67	1,8 (1,25 t °R+ +273,15)
Fahrenheit, °F	1,8 t °C+32	t °Ra—459,67	—	$\frac{9}{4}$ t °R
Réaumur, °R	0,8 t °C	0,8 $\left(\frac{5}{9}\right.$ T °Ra— —273,15$\left.\right)$	$\frac{4}{9}$(t °F—32)	—

Pour la mesure des pressions on utilise diverses unités: le pascal (Pa) *, le bar, l'atmosphère technique ou l'atmosphère tout court (désignée par « at » et correspondant à 1 kgf/cm²), le millimètre de la colonne de mercure ou d'eau. Les relations entre ces unités de pressions sont indiquées dans le tableau 1-2.

Tableau 1-2

Relations entre diverses unités de mesure de la pression

Unité	Pa	bar	kgf/cm²	mm de mercure	mm d'eau
1 Pa	1	10^{-5}	$1{,}02\cdot10^{-5}$	$7{,}5024\cdot10^{-3}$	0,102
1 bar	10^5	1	1,02	$7{,}5024\cdot10^{2}$	$1{,}02\cdot10^4$
1 kgf/cm²	$9{,}8067\cdot10^4$	0,98067	1	735	10^4
1 mm de mercure	133	$1{,}33\cdot10^{-3}$	$1{,}36\cdot10^{3}$	1	13,6
1 mm d'eau	9,8067	$9{,}8067\cdot10^{-5}$	10^{-4}	$7{,}35\cdot10^{-2}$	1

Le *volume spécifique* d'une substance est le volume occupé par l'unité de densité de cette substance. Le volume spécifique v est relié à la masse G d'un corps et à son volume V par la relation évidente:

$$v=\frac{V}{G}. \qquad (1\text{-}1)$$

* Rappelons que le pascal représente la pression exercée par une force de 1 N répartie uniformément sur une surface plane de 1 mètre carré. Puisque 1 N = 1 kg·m/s², on a 1 Pa = 1 kg/(m·s²). Outre le pascal, on utilise ses multiples: le kilopascal (kPa) et le mégapascal (MPa): 1 kPa=10³ Pa et 1 MPa = = 10⁶ Pa.

Le volume spécifique des substances est généralement mesuré en m^3/kg ou en cm^3/g.

La *densité* d'une substance est définie par l'expression

$$\rho = \frac{G}{V} = \frac{1}{v} \tag{1-2}$$

et mesurée généralement en kg/m^3 ou en g/cm^3.

Nous employerons parfois la notion de poids spécifique de la substance. Par poids spécifique γ on entend le poids de substance contenue dans l'unité de volume. En vertu de la seconde loi de Newton, la densité et le poids spécifique d'une substance sont reliés par la relation suivante

$$\gamma = \rho g = \frac{g}{v}, \tag{1-3}$$

où g est l'accélération de la chute libre.

Lorsqu'un système constitué de substance pure est soustrait à toute action extérieure, son état est univoquement déterminé si l'on connaît deux paramètres intensifs indépendants. Tout autre paramètre d'état est dans ce cas une fonction univoque de deux paramètres donnés. Si l'on considère par exemple de la vapeur d'eau à une température de 250 °C et à une pression de 98 kPa (10 kgf/cm^2), son volume spécifique ne peut prendre qu'une seule valeur (v = 0,2375 m^3/kg). Ainsi, le volume spécifique d'une substance donnée est univoquement déterminé par les valeurs de la pression p et de la température T, c'est-à-dire:

$$v = f(p, T). \tag{1-4}$$

Etant donné que du point de vue de la détermination de l'état d une substance tous les paramètres d'état sont de même importance, la température de cette substance sera définie univoquement par la relation

$$T = \varphi(p, v), \tag{1-5}$$

et la pression par

$$p = \psi(T, v). \tag{1-6}$$

Ainsi, trois paramètres d'état quelconques (p, v et T, par exemple) d'une substance pure sont univoquement reliés entre eux par l'équation dite équation d'état de la substance donnée. Les expressions (1-4) à (1-6) peuvent être groupées sous la forme d'une équation d'état:

$$F(p, v, T) = 0. \tag{1-7}$$

La relation entre p, v et T (ou les valeurs des constantes intervenant dans cette fonction) dépend de la nature de la substance et, par conséquent, les propriétés thermodynamiques de chaque substance sont décrites par une équation d'état qui lui est propre.

Le lien existant entre les paramètres d'état peut être représenté dans un système de coordonnées p-v-T sous forme d'une surface dite *surface thermodynamique* (fig. 1-1,*a*).

Pourtant, il n'est pas toujours commode de représenter les états d'un système (d'une substance) et les processus qui s'y déroulent en coordonnées spatiales. Aussi a-t-on généralement recours à un système de coordonnées planes qui fait intervenir deux quelconques des trois paramètres d'état. Quant au troisième paramètre, sa valeur

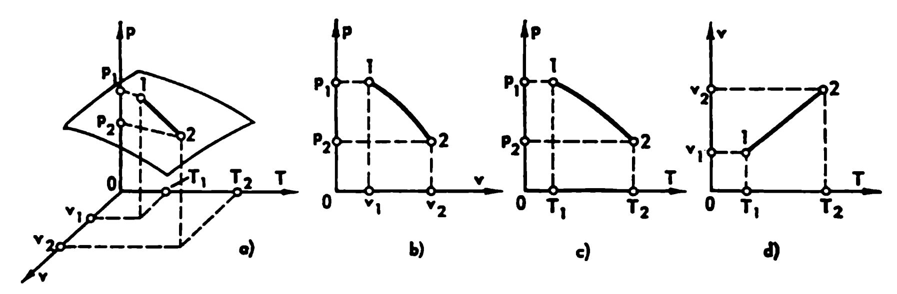


Fig. 1-1.

est déterminée pour chaque couple de paramètres donnés à l'aide de l'équation d'état ou à partir des données expérimentales.

De tels systèmes de coordonnées sont généralement appelés *diagrammes d'état* thermodynamiques de la substance. Parmi les diagrammes d'état les plus employés signalons les diagrammes en coordonnées p-v (diagramme p-v, fig. 1-1,*b*), p-T (diagramme p-T, fig. 1-1,*c*) et v-T (diagramme v-T, fig. 1-1,*d*). Dans la suite, nous considérerons d'autres types de diagrammes d'états.

1-3. Notions sur les transformations thermodynamiques

Nous appellerons *système thermodynamique* un ensemble de corps matériels interagissant aussi bien entre eux qu'avec le milieu ambiant ; par milieu ambiant ou extérieur on entend tous les autres corps matériels extérieurs au système considéré.

Si l'un au moins des paramètres d'état se modifie, l'état du système change, c'est-à-dire le système est le siège d'une *transformation thermodynamique* qui représente une suite d'états changeants du système considéré.

Toutes les transformations des systèmes thermodynamiques peuvent être classées en deux groupes: équilibrées et déséquilibrées. On appelle *équilibrées* les transformations qui représentent une suite continue d'états d'équilibre du système (l'état d'équilibre du système est étudié en détail au chap. 5; il est caractérisé notamment par le fait que toutes les parties du système ont la même température et la même pression). Une transformation est dite *déséquilibrée* si au

cours de sa réalisation le système ne se trouve pas en équilibre (c'est-à-dire les diverses parties du système ont des températures, des pressions, des densités, des concentrations, etc., différentes).

Une transformation se déroulant dans le système est d'autant plus proche d'une transformation équilibrée que le temps de lissage des perturbations de l'état d'équilibre du système causées par cette transformation est plus faible par rapport à son temps caractéristique.

Illustrons ceci sur un exemple. Considérons un récipient divisé en deux parties par une paroi qu'on peut retirer. L'une des parties de ce récipient renferme un gaz sous une certaine pression, l'autre est sous vide. Si l'on retire la paroi, le récipient sera le siège d'une détente du gaz comprimé. A la suite de cette détente le gaz occupera le récipient tout entier si bien que la pression y sera partout la même. Nous avons là une transformation déséquilibrée typique; durant toute cette transformation la pression sera différente dans les diverses parties du récipient parce que les couches de gaz voisines de la paroi commencent à se détendre les premières, puis les couches suivantes et ainsi de suite.

Prenons un autre exemple. Pour réaliser la compression d'un gaz renfermé dans un cylindre à l'aide d'un piston soumis à une pression extérieure, il est nécessaire que cette pression soit supérieure à la pression du gaz dans le cylindre. Cela s'explique par le fait que lors du déplacement du piston avec une vitesse finie il se produit tout d'abord la compression des couches de gaz qui se trouvent à proximité du piston, si bien que la pression dans ces couches sera plus grande que la pression moyenne du gaz dans toute l'étendue du cylindre. Cette variation de pression (ou perturbation) due au déplacement du piston ne se transmet pas instantanément mais avec une vitesse finie bien déterminée *. Pendant que cette perturbation se propage dans tout le volume du gaz, le piston se déplace d'une certaine distance, et à son voisinage immédiat la pression s'accroît de nouveau, et ainsi de suite. Le déplacement du piston sera contrarié justement par cette pression accrue de la couche de gaz se trouvant en contact direct avec le piston. Ainsi, au cours de la compression du gaz la pression sera différente dans les diverses parties du cylindre et, par conséquent, la compression est une transformation déséquilibrée: l'état d'équilibre n'aura pas lieu ni dans le volume occupé par le gaz comprimé, ni dans le système tout entier (gaz à comprimer — piston — milieu extérieur agissant sur le piston). Il convient de remarquer que la différence entre la pression extérieure agissant sur le piston et la pression du gaz dans le cylindre est due au fait que lors du déplacement du piston les couches du gaz comprimé dans le cylindre se déplacent elles aussi avec des vitesses bien déterminées et pour leur imprimer ces vitesses on doit appliquer une force complémentaire (l'énergie cinétique de ces couches de gaz sert à vaincre les forces de frottement visqueux aussi bien dans le gaz lui-même qu'entre le gaz et les parois du cylindre).

De ce qui précède nous pouvons conclure qu'en règle générale plus la vitesse de transformation thermodynamique d'un système est élevée, plus la non-uniformité de ce système au cours de cette transformation est grande. En particulier, dans l'exemple de compression du gaz que nous venons de considérer, la différence de pression du gaz en divers points intérieurs au cylindre et donc la différence entre les pressions agissant de part et d'autre du piston seront d'autant plus grandes que la vitesse de déplacement du piston sera plus élevée. Si la vitesse de déplacement du cylindre est relativement petite, l'écart entre les pressions en divers points du volume du cylindre le sera également de même d'ailleurs que la pression exercée sur le piston par le milieu extérieur pour assurer son déplacement. Autrement dit, plus la vitesse de transformation est faible, plus cette transformation est proche d'une transformation équilibrée.

---

* On montrera au chap. 8 que cette vitesse est égale à la vitesse de propagation du son dans le milieu considéré.

Toute transformation réelle est, plus ou moins, une transformation déséquilibrée. Pourtant, ce déséquilibre peut être en principe rendu aussi petit que l'on veut grâce à la réduction de la vitesse de cette transformation. Ainsi, une transformation équilibrée peut être conçue comme la limite d'une transformation déséquilibrée dont la vitesse tend vers zéro. Pour cette raison, les transformations équilibrées sont parfois appelées transformations quasi statiques.

Dans toute la suite de cet ouvrage par transformation nous entendrons une transformation équilibrée sauf mention spéciale.

Si le système se compose d'une substance pure, ses états peuvent être représentés, comme nous l'avons déjà dit, par une surface dans le système de coordonnées *p-v-T*. Le passage d'un tel système d'un état *1* (dans lequel la substance est caractérisée par les paramètres p_1, v_1 et T_1) à un état *2* (de paramètres p_2, v_2 et T_2) sera représenté graphiquement par une courbe *1-2* sur la surface d'états de la substance considérée (voir fig. 1-1,*a*).

La ligne *1-2* qui représente la variation des paramètres au cours de la transformation s'appelle *courbe de transformation*. Chaque point de la courbe de transformation caractérise un état d'équilibre du système. On ne peut représenter graphiquement que des transformations qui passent par une suite continue d'états d'équilibre du système, c'est-à-dire des transformations équilibrées.

Il est clair que les courbes de transformation peuvent être aussi tracées sur des diagrammes d'états plans. La fig. 1-1,*b*, *c* et *d* reproduit les diagrammes *p-v*, *p-T* et *v-T* dans lesquels la courbe de transformation *1-2* est projetée depuis la surface d'états de la fig. 1-1,*a*.

Une transformation équilibrée au cours de laquelle la température du système reste constante s'appelle *transformation isotherme*. Un exemple de transformation isotherme peut être fourni par l'ébullition de l'eau pure dans un récipient ouvert: tant que toute l'eau contenue dans le récipient ne s'est pas transformée en vapeur, la température de l'eau reste pratiquement constante (à condition que la pression atmosphérique ne varie pas au cours de cette ébullition).

Une transformation équilibrée qui évolue à pression constante est dite *transformation isobare*. A titre d'exemple de transformation isobare on peut prendre l'échauffement de l'eau dans un récipient ouvert: la pression de l'eau reste dans ce cas constante et égale à la pression atmosphérique, alors que la température de l'eau s'élève et son poids spécifique se modifie.

Une transformation équilibrée qui se produit à volume constant porte le nom de *transformation isochore*. Un exemple de telle transformation est fourni par l'échauffement de l'eau dans un récipient hermétiquement clos. Le volume de ce récipient reste, au cours du chauffage, pratiquement constant (si l'on néglige la dilatation du récipient résultant du chauffage), alors que la température et la pression de l'eau dans le récipient croissent.

Une transformation équilibrée au cours de laquelle le système thermodynamique ne reçoit aucune chaleur du milieu extérieur (et

ne cède aucune chaleur au milieu extérieur) s'appelle *transformation adiabatique*; lors de cette transformation il n'y a aucun échange de chaleur entre le système considéré et le milieu extérieur. Une transformation réelle s'approche d'autant plus d'une transformation adiabatique que la conductibilité thermique de l'isolation du système est plus petite.

On appelle isotherme, isobare, isochore et adiabatique respectivement des courbes des transformations isotherme, isobare, isochore et adiabatique.

Dans la suite de cet ouvrage, nous étudierons d'autres exemples de transformations thermodynamiques équilibrées.

1-4. Gaz parfaits. Lois des gaz parfaits

Au cours des XVIIe, XVIIIe et XIXe siècles les savants qui ont étudié le comportement des gaz sous des pressions proches de la pression atmosphérique normale ont établi empiriquement toute une série de lois importantes.

R. Boyle en 1662 et, indépendamment de lui, E. Mariotte en 1676 ont montré qu'à température constante le produit de la pression d'un gaz par son volume est une constante, autrement dit, que la pression et le volume d'un gaz sont reliés au cours d'une détente ou d'une compression isothermes par l'équation

$$pV = \text{const.} \tag{1-8}$$

La relation (1-8) porte le nom de *loi de Boyle-Mariotte*.

En 1802, G. Gay-Lussac a établi que si l'on chauffe un gaz à pression constante (i.e. si l'on réalise une transformation isobare), le volume du gaz augmente avec la température conformément à une loi linéaire de la forme

$$V = V_0 (1 + \alpha t). \tag{1-9}$$

Cette relation porte le nom de *loi de Gay-Lussac*. Ici V_0 est le volume du gaz à la température 0 °C, V à la température t °C et α le coefficient thermique de dilatation cubique du gaz. On a constaté que pour des pressions assez basses, le coefficient α a la même valeur pour les divers gaz, égale approximativement à $\alpha = 1/273 = 0{,}00366$ °C^{-1}. Des mesures modernes plus précises donnent $\alpha = 0{,}003661$ °C^{-1}.

Si V_1 et V_2 sont les volumes du gaz respectivement aux températures t_1 et t_2 sous la meme pression p = const, il résulte de l'équation (1-9) que

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{\frac{1}{\alpha} + t_2}{\frac{1}{\alpha} + t_1}. \tag{1-10}$$

Considérons maintenant l'échauffement d'un gaz renfermé dans un récipient de volume constant (transformation isochore). Cette transformation obéit elle aussi à une loi de Gay-Lussac de la forme:

$$p = p_0 (1 + \alpha t), \quad (1\text{-}11)$$

p_0 et p étant les pressions du gaz respectivement aux températures 0 et t °C.

Si p_1 et p_2 sont les pressions du gaz respectivement aux températures t_1 et t_2 pour le même volume du récipient V = const, l'équation (1-11) donne:

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{\frac{1}{\alpha} + t_2}{\frac{1}{\alpha} + t_1}. \quad (1\text{-}12)$$

Adoptons la notation suivante

$$T = \frac{1}{\alpha} + t. \quad (1\text{-}13)$$

Comme $\alpha = 0{,}003661$ °C^{-1}, on obtient

$$T = 273{,}15 + t, \text{ °C}. \quad (1\text{-}14)$$

La grandeur T a la dimension d'une température et de ce fait, elle doit être considérée comme une température prise dans une échelle dont le zéro coïncide avec la graduation —273,15° de l'échelle Celcius. Cette température s'appelle *température absolue* et se désigne par K (Kelvin). Nous verrons plus loin (chap. 3) que la notion de température absolue a un profond sens physique et constitue l'une des notions fondamentales de la thermodynamique.

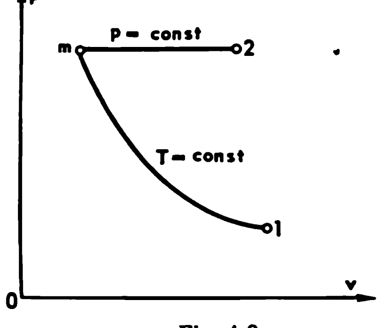


Fig. 1-2.

Il est évident qu'en employant la notion de température absolue nous pouvons écrire les équations (1-10) et (1-12) sous la forme:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad (1\text{-}15)$$

et

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{T_2}{T_1}. \quad (1\text{-}16)$$

Envisageons maintenant une suite de deux transformations thermodynamiques: une transformation isotherme 1-m et une transformation isobare 2-m (fig. 1-2). La compression du gaz au cours de la transformation isotherme 1-m est régie par la loi de Boyle-Mariotte

$$p_1 v_1 = p_m v_m, \quad (1\text{-}17)$$

v_1 et v_m étant les volumes spécifiques, tandis que l'échauffement ultérieur du gaz au cours de la transformation isobare 2-m suit la loi de Gay-Lussac

$$\frac{v_m}{v_2} = \frac{T_m}{T_2} . \qquad (1\text{-}18)$$

Puisque la transformation 1-m est isotherme, il est évident que $T_1 = T_m$ et, par conséquent, l'équation (1-18) donne:

$$v_m = v_2 \frac{T_1}{T_2} . \qquad (1\text{-}19)$$

La transformation 2-m étant isobare, on a $p_m = p_2$. Compte tenu de cette circonstance, les équations (1-17) et (1-19) entraînent

$$\frac{p_1 v_1}{T_1} = \frac{p_2 v_2}{T_2} . \qquad (1\text{-}20)$$

Par analogie, en faisant passer le gaz à un troisième état quelconque caractérisé par les paramètres p_3, v_3 et T_3, on montrerait que

$$\frac{p_1 v_1}{T_1} = \frac{p_2 v_2}{T_2} = \frac{p_3 v_3}{T_3} = \text{const.} \qquad (1\text{-}21)$$

Ainsi, quel que soit l'état d'un gaz ayant les paramètres p, v et T et obéissant aux deux lois indiquées ci-dessus, on démontrerait que

$$\frac{pv}{T} = \text{const.} \qquad (1\text{-}22)$$

La constante intervenant dans l'équation (1-22) ne dépend pas de l'état et n'est fonction que des propriétés du gaz. Elle varie suivant les gaz et porte le nom de constante des gaz. En la désignant par R, on peut écrire l'équation (1-22) sous la forme

$$pv = RT. \qquad (1\text{-}23)$$

Ainsi, nous avons obtenu une équation reliant univoquement les paramètres p, v et T d'un gaz, c'est-à-dire l'équation d'état d'un gaz parfait. Cette relation est appelée *équation de Clapeyron*.

Nous avons souligné plus haut que les lois de Boyle-Mariotte et de Gay-Lussac, qui ont servi de base à la déduction de l'équation (1-23), ont été énoncées à la suite de l'étude expérimentale des transformations des gaz sous des pressions basses.

Il va de soi que les appareils de mesure utilisés par Boyle, Mariotte et Gay-Lussac dans leurs expériences étaient moins précis que les manomètres et les thermomètres modernes. Une question se pose donc: avec quelle précision ont été établies les lois des gaz énoncées plus haut.

Des mesures de haute précision ont permis de constater qu'en réalité le comportement des gaz, même sous des pressions basses,

s'écarte légèrement de ce que donne l'équation (1-23). Pourtant, l'équation (1-23) décrit le comportement d'un gaz avec une précision d'autant plus élevée que la densité de ce gaz est plus faible.

Tout gaz qui obéit rigoureusement à l'équation (1-23) s'appelle *gaz parfait*, alors l'équation (1-23) est l'*équation d'état du gaz parfait*.

Un gaz réel approche d'autant mieux, par ses propriétés, un gaz parfait que sa densité est plus faible.

L'équation (1-23) peut être obtenue à l'aide des méthodes de la théorie cinétique des gaz si l'on suppose que les molécules du gaz sont des points matériels et les forces d'attraction intermoléculaire sont absentes. Cette équation est généralement établie dans les cours de physique générale.

Ainsi, le concept de gaz parfait repose sur les hypothèses suivantes :

— un gaz parfait obéit rigoureusement à l'équation de Clapeyron (définition principale d'un gaz parfait);

— un gaz parfait est la limite vers laquelle tend un gaz réel lorsque $\rho \to 0$;

— un gaz parfait est un gaz dont les molécules sont considérées comme des points matériels dont l'interaction se limite aux collisions.

Un gaz réel s'écarte d'autant plus des gaz parfaits que sa densité est plus élevée. Du point de vue de la théorie cinétique des gaz, cette imperfection des gaz est due au fait que les molécules possèdent leur propre volume et interagissent entre elles suivant une loi assez complexe.

Quel but vise l'introduction de cette notion de gaz parfait? Premièrement, en pratique, on a très souvent affaire aux gaz à faible pression de sorte que les calculs d'ingénieur des diverses transformations des gaz peuvent être effectués à l'aide de l'équation d'état des gaz parfaits avec une précision acceptable.

Deuxièmement, la notion de gaz parfait et les lois des gaz parfaits s'avèrent très utiles en tant que limite de validité des lois des gaz reels. Cette dernière circonstance est très importante du point de vue des méthodes d'étude et surtout du point de vue pratique : il sera montré plus loin que toute une série de grandeurs caractérisant les propriétés des gaz réels (par exemple, la chaleur spécifique) peuvent être définies comme la somme de ces grandeurs pour un gaz parfait et d'un terme correctif tenant compte de l'imperfection du gaz réel. Dans de nombreux cas, ce procédé donne de bons résultats.

Considérons deux gaz parfaits différents *I* et *II* occupant des volumes égaux V (fig. 1-3). Supposons que le premier volume contient N_{I} molécules de gaz *I* à la pression p_{I} et à la température T_{I}; supposons de même, que la masse d'une molécule de gaz *I* est égale à m_{I}. Respectivement, le deuxième volume renferme N_{II} molécules de gaz *II* à la pression p_{II}, et la température T_{II}, la masse d'une molécule étant égale à m_{II}. Admettons par ailleurs que les

pressions et les températures des gaz sont les mêmes dans les deux volumes.

A. Avogadro a suggéré en 1811 une proposition connue maintenant sous le nom de *loi d'Avogadro* : à mêmes pressions et températures des volumes égaux de tous les gaz parfaits renferment un même nombre de molécules.

De la loi d'Avogadro découle une conséquence importante. Il est évident que la masse de gaz *I* peut être déterminée par la relation :

$$G_I = N_I m_I, \tag{1-24}$$

et la masse de gaz *II* par

$$G_{II} = N_{II} m_{II}, \tag{1-25}$$

d'où

$$\frac{G_I}{G_{II}} = \frac{N_I m_I}{N_{II} m_{II}}. \tag{1-26}$$

Il est clair que le rapport des masses des molécules m_I/m_{II} est égal au rapport μ_I/μ_{II} des masses moléculaires de ces gaz. D'après la loi d'Avogadro $N_I = N_{II}$, et de l'équation (1-26) il découle donc que

$$\frac{G_I}{G_{II}} = \frac{\mu_I}{\mu_{II}}, \tag{1-27}$$

c'est-à-dire que le rapport des quantités de masse des divers gaz parfaits renfermés dans des volumes égaux, à la même pression et à la même température, est égal au rapport des masses moléculaires de ces gaz.

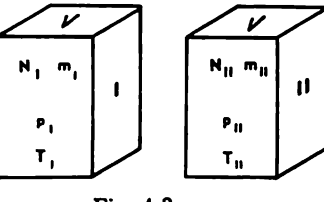


Fig. 1-3.

Introduisons maintenant la notion de mole et de kilomole. La mole est une quantité de substance exprimée en grammes numériquement égale à sa masse moléculaire et la kilomole une quantité de substance exprimée en kilogrammes et numériquement égale à sa masse moléculaire *. C'est ainsi, par exemple, que la kilomole d'oxygène (O_2) est égale à 32 kg, la kilomole de gaz carbonique (CO_2) à 44 kg, etc. De toute évidence, 1 kmole = 1000 moles.

Enonçons un deuxième corollaire de la loi d'Avogadro qui est l'inverse du premier : les quantités de masse des divers gaz parfaits, dont le rapport, à la même température et à la même pression, est égal à celui des masses moléculaires occupent des volumes égaux. On peut en conclure que les moles des divers gaz occupent le même volume à température et pression égales. Si v est le volume spécifique d'un gaz et μ sa masse moléculaire, le volume d'une mole

* Plus rigoureusement, la mole est une quantité de substance qui contient autant de molécules que 0.012 kg de l'isotope de carbone ^{12}C renferme d'atomes de carbone (respectivement, la kilomole, dans 12 kg du même isotope).

(dit volume molaire) est égal à μv. Ainsi, pour des gaz parfaits ayant la même température et la même pression on a:

$$\mu v = \text{const.} \tag{1-28}$$

De la loi d'Avogadro il découle qu'une kilomole d'un gaz parfait quelconque renferme le même nombre de molécules. Ce nombre s'appelle le nombre d'Avogadro (N_μ). Sa valeur établie expérimentalement est: $N_\mu = 6{,}022169 \cdot 10^{26}$ kmole^{-1}.

Déterminons le volume d'une kilomole de gaz parfait dans des conditions physiques normales (on sait du cours de physique générale que les conditions physiques normales correspondent à une pression de 760 mm Hg = 101,325 kPa et à une température de 0 °C). Puisque μv pour des p et T données ne dépend pas de la nature du gaz, on peut utiliser pour l'évaluer les données relatives au volume spécifique de n'importe quel gaz parfait. Utilisons par exemple l'oxygène. La masse moléculaire de l'oxygène $\mu = 32$ et son volume spécifique, calculé à l'aide de l'équation de Clapeyron, $v = 0{,}700$ m³/kg. Il vient

$$\mu v = 22{,}4 \text{ m}^3/\text{kmole}. \tag{1-29}$$

On voit donc, que le volume d'une mole, le même dans les mêmes conditions pour tous les gaz parfaits, est égal dans des conditions normales à 22,4 m³/kmole.

Il est parfois commode d'exprimer la masse d'un gaz en moles ou en kilomoles. Si le nombre de moles (ou de kilomoles) du gaz est désigné par M, on a

$$G = \mu M. \tag{1-30}$$

Passons maintenant à la détermination de la constante des gaz R intervenant dans l'équation (1-23). La valeur de R peut être calculée facilement si l'on connaît les paramètres d'un état quelconque du gaz.

Admettons que nous connaissons l'état du gaz dans des conditions physiques normales. Alors, en portant dans l'équation de Clapeyron (1-23) les valeurs de $p = 101\,325$ Pa et de $T = 273{,}15$ K, on obtient

$$R = \frac{pv}{T} = \frac{101325}{273{,}15} v = 371 v. \tag{1-31}$$

En mettant dans l'équation (1-31) la valeur du volume spécifique tirée de l'égalité (1-29), on obtient

$$R = \frac{8314}{\mu}. \tag{1-32}$$

Substituant (1-32) dans (1-23), il vient

$$pv = \frac{8314}{\mu} T, \quad \text{ou} \quad p\mu v = 8314 T. \tag{1-33}$$

La relation (1-33) est l'équation d'état des gaz parfaits pour une kilomole et le nombre 8314, la constante des gaz rapportée à une kilomole du gaz. La valeur de cette constante est la même pour tous les gaz ; elle s'appelle *constante universelle des gaz* parfaits et se désigne par μR. L'unité de mesure de la constante universelle des gaz est le J/(kmole·K) *.

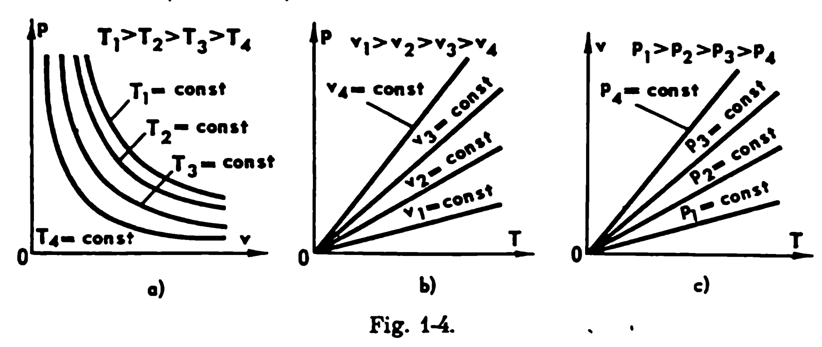


Fig. 1-4.

Il résulte de l'équation (1-33) que les constantes spécifiques R des gaz sont déterminées pour les divers gaz d'après la valeur de leur masse moléculaire. C'est ainsi que pour l'azote ($\mu_{N_2} = 28$), par exemple, la constante sera

$$R_{N_2} = \frac{8314}{28} = 297\,\mathrm{J/(kmole \cdot K)}.$$

Dans l'équation de Clapeyron les propriétés individuelles d'un gaz parfait donné sont déterminées par la valeur de sa constante.

De ce qui précède il est clair que l'équation d'état d'un gaz parfait (l'équation de Clapeyron) peut être mise sous les formes suivantes:

pour 1 kg de gaz (1-23)

$$pv = RT;$$

pour G kg de gaz, compte tenu du fait que $Gv = V$,

$$pv = GRT;$$

pour une mole de gaz

$$p\,\mu v = \mu\,RT.$$

Examinons maintenant l'allure des isothermes, des isobares et des isochores d'un gaz parfait dans les diagrammes p-v, p-T et v-T (fig. 1-4).

---

* Une valeur plus précise de la constante universelle des gaz est: $\mu R =$ $= 8314,34$ J/(kmole·K). Quelquefois on exprime μR dans d'autres unités: $\mu R = 847,83$ kgf·m/(kmole·K) ou $\mu R = 1,9858$ kcal/(kmole·K). La grandeur $k = \mu R/N_\mu$ est appelée constante de Boltzmann ($k = 8314,34/6,022169 \cdot 10^{26} =$ $= 1,380622 \cdot 10^{-23}$ J/K $= 1,380622 \cdot 10^{-16}$ erg/K).

Puisque pour T = const on a pour un gaz parfait pv = const, il est évident que dans le diagramme p-v l'isotherme d'un gaz parfait est une hyperbole équilatère (fig. 1-4,*a*). On remarque que plus la température T est élevée, plus haut est disposée l'isotherme du diagramme p-v.

Il découle de l'équation (1-23) que pour un gaz parfait les isochores du diagramme p-T et les isobares du diagramme v-T sont des droites issues de l'origine des coordonnées (fig. 1-4,*b* et *c*). De l'équation (1-23) il découle également que

$$p=\frac{R}{v}T,$$

c'est-à-dire que le coefficient angulaire de l'isochore du diagramme p-T est égal à R/v et, par conséquent, la pente de l'isochore est d'autant plus petite que la valeur de v est plus élevée.

D'une façon analogue, de la relation

$$v=\frac{R}{p}T$$

il résulte que le coefficient angulaire de l'isobare du diagramme v-T est égal à R/p et donc, plus la valeur de p est élevée, plus la pente de l'isobare est faible.

1-5. Notions sur les mélanges. Mélanges de gaz parfaits

Substances pures et mélanges. En thermodynamique on utilise souvent la notion de substance pure et celle de mélange (solution). Une substance qui ne contient qu'une seule espèce de molécules s'appelle *substance pure.* Les substances pures sont par exemple l'eau, l'alcool éthylique, l'azote, l'ammoniac, le potassium chlorique, le fer, etc. Les exemples de mélanges peuvent être fournis par l'air constitué d'azote, d'oxygène et de certains autres gaz, les solutions ammoniacales, les solutions aqueuses d'alcool éthylique, les divers alliages de métaux. Les substances pures qui entrent dans la composition des mélanges sont appelées constituants.

Détermination de la composition d'un mélange. L'une des caractéristiques essentielles d'un mélange est sa composition. Dans la plupart des cas, la composition du mélange est déterminée à l'aide des fractions massiques et molaires de ses constituants.

Soit un mélange comprenant G_1 kg d'un constituant, G_2 kg d'un deuxième constituant, G_3 kg d'un troisième constituant, etc. La quantité massique totale du mélange de n constituants sera égale à

$$G=\sum_{i=1}^{n} G_i. \qquad (1\text{-}34)$$

On appelle fraction massique d'un constituant le rapport de la masse de ce constituant à la masse totale du mélange:

$$c_i=\frac{G_i}{G}. \qquad (1\text{-}35)$$

Les équations (1-34) et (1-35) entraînent

$$\sum_{i=1}^{n} c_i=1. \qquad (1\text{-}36)$$

On voit donc que la fraction massique peut être déterminée par la quantité de constituant donné comprise dans 1 kg de mélange.

Dans le cas d'un mélange de deux constituants (un tel mélange est appelé mélange *binaire*), on a

$$c_1 + c_2 = 1,$$

et la composition du mélange binaire est complètement déterminée si l'on connaît la fraction massique de l'un de ses constituants. La fraction massique d'un constituant d'un mélange binaire étant, en règle générale, désignée par c, il est alors évident que la fraction massique de l'autre constituant est égale à $(1 - c)$. L'on a ainsi

$$(1-c)=\frac{G_1}{G_1+G_2}=\frac{G_1}{G}; \quad c=\frac{G_2}{G_1+G_2}=\frac{G_2}{G}. \tag{1-37}$$

Dans certains cas il est plus commode de déterminer la composition du mélange à l'aide des fractions molaires. On appelle fraction molaire d'un constituant du mélange le rapport du nombre de moles de ce constituant au nombre total de moles du mélange.

Soit un mélange comprenant M_1 moles d'un constituant, M_2 moles d'un deuxième constituant, M_3 moles d'un troisième constituant, etc. Le nombre total de moles dans le mélange sera:

$$M=\sum_{i=1}^{n} M_i, \tag{1-38}$$

et la fraction molaire du i-ième constituant

$$N_i=\frac{M_i}{M}. \tag{1-39}$$

En vertu des équations (1-38) et (1-39) on a:

$$\sum_{i=1}^{n} N_i=1. \tag{1-40}$$

Ainsi, on peut appeler fraction molaire d'un constituant donné du mélange le nombre de moles (ou la fraction de mole de ce constituant) contenu dans une mole du mélange

$$N_1 + N_2 = 1.$$

Tout comme pour les fractions massiques, nous désignerons dans la suite la fraction molaire d'un constituant d'un mélange binaire par le symbole N et la fraction molaire de l'autre constituant par $(1 - N)$. L'on a alors:

$$(1-N)=\frac{M_1}{M_1+M_2}=\frac{M_1}{M}; \quad N=\frac{M_2}{M_1+M_2}=\frac{M_2}{M}. \tag{1-41}$$

Les fractions molaires sont liées aux fractions massiques par une relation qui permet au besoin d'exprimer les unes en fonction des autres. Pour établir cette relation, considérons un mélange comprenant un nombre quelconque de constituants. Si l'on désigne par $\mu_1, \mu_2, \mu_3, \ldots, \mu_n$ les masses moléculaires respectivement du premier, du deuxième, du troisième, etc., constituants du mélange, la fraction massique c_i du i-ième constituant du mélange peut être exprimée à l'aide des fractions molaires de la manière suivante

$$c_i=\frac{G_i}{\sum\limits_{i=1}^{n} G_i}=\frac{M_i\mu_i}{\sum\limits_{i=1}^{n} M_i\mu_i}=\frac{\frac{M_i}{M}\mu_i}{\sum\limits_{i=1}^{n}\frac{M_i}{M}\mu_i}=\frac{N_i\mu_i}{\sum\limits_{i=1}^{n} N_i\mu_i}. \tag{1-42}$$

La relation qui permet de déterminer la fraction molaire N_i d'un i-ième constituant quelconque d'un mélange à partir des valeurs connues des fractions massiques des constituants de ce mélange est de la forme:

$$N_i=\frac{M_i}{\sum_{i=1}^{n} M_i}=\frac{\frac{G_i}{\mu_i}}{\sum_{i=1}^{n}\frac{G_i}{\mu_i}}=\frac{\frac{G_i}{G}\frac{1}{\mu_i}}{\sum_{i=1}^{n}\frac{G_i}{G}\frac{1}{\mu_i}}=\frac{\frac{c_i}{\mu_i}}{\sum_{i=1}^{n}\frac{c_i}{\mu_i}}. \qquad (1\text{-}43)$$

Pour un mélange binaire, les équations (1-42) et (1-43) donnent: pour un constituant:

$$(1-c)=\frac{(1-N)\mu_1}{(1-N)\mu_1+N\mu_2}$$

et

$$(1-N)=\frac{\frac{1-c}{\mu_1}}{\frac{(1-c)}{\mu_1}+\frac{c}{\mu_2}}=\frac{(1-c)\mu_2}{(1-c)\mu_2+c\mu_1}; \qquad (1\text{-}44)$$

pour l'autre constituant:

$$c=\frac{N\mu_2}{(1-N)\mu_1+N\mu_2}$$

et

$$N=\frac{\frac{c}{\mu_2}}{\frac{1-c}{\mu_1}+\frac{c}{\mu_2}}=\frac{c\mu_1}{(1-c)\mu_2+c\mu_1}. \qquad (1\text{-}45)$$

Mélanges de gaz parfaits. Loi de Dalton. Les mélanges de gaz (ou mélanges gazeux) sont des cas particuliers de mélanges (solutions). L'étude des mélanges gazeux dont chaque constituant peut être considéré comme un gaz parfait offre un intérêt particulier. En posant que les constituants des mélanges sont des gaz parfaits, on obtient une bonne approximation pour de nombreux mélanges de gaz réels à des pressions peu élevées; parmi les mélanges gazeux de ce type le plus important pour la pratique est l'air atmosphérique.

La loi principale qui régit le comportement du mélange de gaz est la *loi de Dalton*: dans un mélange de plusieurs gaz chaque gaz se comporte comme s'il occupait seul le volume total à la température du mélange. En d'autres termes, chaque gaz d'un mélange gazeux a la pression qu'il aurait s'il occupait seul le volume total du mélange. On appelle cette pression *pression partielle* du gaz donné et on la désigne pour chaque gaz respectivement par $p_1, p_2, p_3, \ldots, p_n$. A première vue on pourrait s'étonner que le comportement du gaz donné soit le même qu'il occupe le volume total seul ou avec d'autres gaz. Pourtant, il n'y a rien d'étonnant, puisqu'il s'agit de gaz parfaits et, comme nous le savons déjà, les molécules d'un gaz parfait sont, par hypothèse, des points matériels dépourvus de volume et n'ayant entre elles aucune interaction, à part les collisions. Plus la pression du mélange est grande, autrement dit plus l'écart des gaz réels aux gaz parfaits est grand, plus les écarts du mélange gazeux à la loi de Dalton sont grands.

La loi de Dalton peut encore être énoncée comme suit: la somme des pressions partielles des gaz parfaits formant un mélange gazeux est égale à la pression totale de ce mélange:

$$p_{\text{mél}}=\sum_{i=1}^{n} p_i. \qquad (1\text{-}46)$$

La loi de Dalton trouve de larges applications lors de la description des mélanges de gaz; dans la suite de cet ouvrage nous l'employerons à maintes reprises (chap. 5, 14 et autres).

Composition d'un mélange de gaz parfaits. Fractions volumétriques. Dans le cas où un constituant d'un mélange de gaz parfaits à la température du mélange se trouve non pas sous sa pression partielle, mais sous la pression totale du mélange, son volume prend une valeur V_i qui s'appelle volume réduit du i-ième gaz; le rapport du volume réduit au volume du mélange porte le nom de fraction volumétrique du constituant donné:

$$r_i = \frac{V_i}{V_{\text{mél}}}. \tag{1-47}$$

Le volume réduit est déterminé à l'aide de la loi de Boyle-Mariotte:

$$p_{\text{mél}} V_i = p_i V_{\text{mél}},$$

où $p_{\text{mél}}$ et $V_{\text{mél}}$ sont respectivement la pression et le volume du mélange;

$$\sum_{i=1}^{n} p_{\text{mél}} V_i = \sum_{i=1}^{n} p_i V_{\text{mél}},$$

d'où

$$p_{\text{mél}} \sum_{i=1}^{n} V_i = V_{\text{mél}} \sum_{i=1}^{n} p_i.$$

Puisque

$$p_{\text{mél}} = \sum_{i=1}^{n} p_i,$$

il vient

$$V_{\text{mél}} = \sum_{i=1}^{n} V_i \quad \text{ou} \quad \sum_{i=1}^{n} r_i = 1. \tag{1-48}$$

On voit donc que le volume total d'un mélange de plusieurs gaz est égal à la somme des volumes réduits de ces gaz.

Si un mélange comporte M_1, M_2, M_3, . . ., M_i moles de gaz différents, la fraction volumétrique du i-ième gaz sera:

$$r_i = \frac{V_i}{V_{\text{mél}}} = \frac{V_i}{\sum_{i=1}^{n} V_i} = \frac{M_i \mu_i v_i}{\sum_{i=1}^{n} M_i \mu_i v_i}; \tag{1-49}$$

le volume des moles étant le même pour tous les gaz constituant un mélange et réduits à la même pression $p_{\text{mél}}$ et à la même température $T_{\text{mél}}$, il vient

$$r_i = \frac{M_i}{\sum_{i=1}^{n} M_i} = \frac{M_i}{M_{\text{mél}}} = N_i. \tag{1-50}$$

Ainsi, dans le cas d'un mélange de gaz parfaits, la fraction volumétrique d'un constituant est égale à sa fraction molaire.

Ceci étant, il est évident que les équations (1-42) et (1-43) peuvent être écrites sous la forme:

$$c_i = \frac{r_i \mu_i}{\sum_{i=1}^{n} r_i \mu_i} \tag{1-51}$$

et

$$r_i = \frac{\frac{c_i}{\mu_i}}{\sum_{i=1}^{n} \frac{c_i}{\mu_i}}. \tag{1-52}$$

Masse moléculaire apparente d'un mélange gazeux. Lorsque les calculs portent sur des mélanges de gaz parfaits, il est commode d'employer une quantité, dite masse moléculaire apparente du mélange, qui est égale au rapport de la masse du mélange à la quantité totale des moles des constituants

$$\mu_{\text{mél}} = \frac{G_{\text{mél}}}{M_{\text{mél}}}. \tag{1-53}$$

Compte tenu de (1-30), (1-35) et (1-38), on a

$$\mu_{\text{mél}} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{n} \frac{c_i}{\mu_i}} \tag{1-54}$$

et

$$\mu_{\text{mél}} = \sum_{i=1}^{n} r_i \mu_i. \tag{1-55}$$

Constante des gaz du mélange. Il est évident que l'équation de Clapeyron pour le i-ième constituant d'un mélange de gaz parfaits, occupant le volume $V_{\text{mél}}$ peut s'écrire sous la forme

$$p_i V_{\text{mél}} = G_i R_i T_{\text{mél}}.$$

En formant ces équations pour tous les i constituants du mélange et en additionnant leurs premiers et seconds membres, on obtient

$$V_{\text{mél}} \sum_{i=1}^{n} p_i = T_{\text{mél}} \sum_{i=1}^{n} G_i R_i. \tag{1-56}$$

D'après la loi de Dalton on a $\sum_{i=1}^{n} p_i = p_{\text{mél}}$; d'où il vient

$$p_{\text{mél}} V_{\text{mél}} = T_{\text{mél}} \sum_{i=1}^{n} G_i R_i. \tag{1-57}$$

D'autre part, il est clair que pour le mélange tout entier, l'équation de Clapeyron peut être présentée sous la forme

$$p_{\text{mél}} V_{\text{mél}} = G_{\text{mél}} R_{\text{mél}} T_{\text{mel}}, \tag{1-58}$$

où $R_{\text{mél}}$ est la constante des gaz du mélange.

De (1-57) et (1-58) il découle que

$$R_{\text{mél}}=\frac{\sum_{i=1}^{n} G_i R_i}{G_{\text{mél}}}=\sum_{i=1}^{n} c_i R_i. \tag{1-59}$$

Puisque

$$R_i=\frac{8314}{\mu_i},$$

on obtient de (1-59)

$$R_{\text{mél}}=8314\sum_{i}\frac{c_i}{\mu_i}, \tag{1-60}$$

d'où compte tenu de (1-57), il vient, comme il fallait s'y attendre,

$$R_{\text{mél}}=\frac{8314}{\mu_{\text{mél}}}. \tag{1-61}$$

En substituant à $\mu_{\text{mél}}$ sa valeur tirée de la relation (1-55), on obtient

$$R_{\text{mél}}=\frac{8314}{\sum_{i=1}^{n} r_i \mu_i}. \tag{1-62}$$

Détermination des pressions partielles. Puisque $p_i V_{\text{mél}} = p_{\text{mél}} V_i$ et $V_i/V_{\text{mél}} = r_i$, on a

$$p_i=r_i p_{\text{mél}}$$

et

$$\frac{p_i}{p_{\text{mél}}}=r_i=N_i. \tag{1-63}$$

1-6. Notions sur la capacité calorifique et les chaleurs spécifiques

On appelle *capacité calorifique* ou *thermique* d'un corps la quantité de chaleur nécessaire pour élever sa température de 1 degré.

Il découle de cette définition que la capacité calorifique de la substance est une propriété extensive. En effet, la valeur de la capacité calorifique d'un corps donné est d'autant plus grande que la quantité de substance contenue dans ce corps est plus élevée: la capacité calorifique de 10 kg d'eau est 5 fois plus grande que celle de 2 kg d'eau.

La capacité calorifique de l'unité de masse de substance est appelée chaleur spécifique ou capacité thermique spécifique. D'après ce qui a été dit au par. 1-2, il est clair que la chaleur spécifique est une propriété intensive, c'est-à-dire que sa valeur ne dépend pas de la quantité de substance dans le système.

Chaleurs spécifiques vraie et moyenne. Désignons la chaleur spécifique par le symbole c *. De la définition de la chaleur spécifique il découle que

$$c = \frac{q_{1\text{-}2}}{t_2 - t_1}, \tag{1-64}$$

où t_1 est la température initiale, t_2, la température finale et $q_{1\text{-}2}$, la chaleur fournie à l'unité de masse de la substance lors de l'échauffement de la température t_1 à la température t_2.

La valeur de la chaleur spécifique n'est pas constante. Elle varie avec la température et, dans certains cas, cette variation est très importante. Aussi, la chaleur spécifique définie par la relation (1-64) est-elle appelée *chaleur spécifique moyenne* ** dans l'intervalle de température de t_1 à t_2 à la différence de la chaleur spécifique dite *vraie* qui est définie comme la dérivée par rapport à la température du corps de la quantité de chaleur fournie au corps lors de son échauffement:

$$c = \frac{dq}{dt}, \tag{1-65}$$

d'où

$$q_{1\text{-}2} = \int_{t_1}^{t_2} c\,dt. \tag{1-66}$$

Si l'on représente graphiquement la quantité de chaleur fournie au corps en fonction de la température (fig. 1-5), il est évident qu'en vertu du caractère variable de la chaleur spécifique la courbe représentative de la fonction $q = f(t)$ ne sera pas une droite. Conformément à la relation (1-66), la chaleur spécifique moyenne c_m peut être interprétée sur la courbe $q = f(t)$ comme la pente de la sécante passant par les points *1* et *2*, c'est-à-dire tg β, alors que les chaleurs spécifiques vraies aux états *1* et *2* sont données respectivement par tg α_1 et tg α_2.

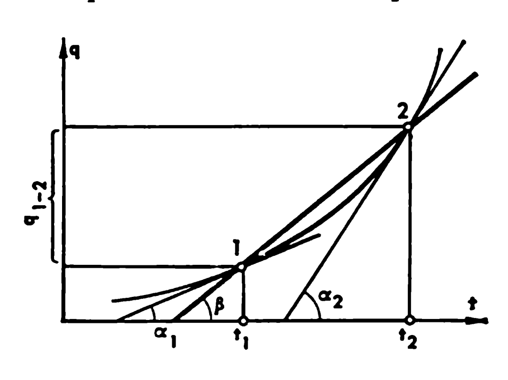


Fig. 1-5.

Connaissant la variation de la chaleur spécifique vraie en fonction de la température, on peut facilement déterminer la chaleur spé-

* Ne pas confondre avec la désignation de la fraction molaire d'un mélange!

** La chaleur spécifique moyenne est généralement désignée par les symboles c_m ou $c_m \big|_{t_1}^{t_2}$ (le deuxième symbole indique l'intervalle de température pour lequel est donnée la valeur de la chaleur spécifique moyenne).

cifique moyenne dans l'intervalle de température donné:

$$c_m = \frac{\int_{t_1}^{t_2} c\,dt}{t_2 - t_1}. \qquad (1\text{-}67)$$

Chaleurs massique, molaire et volumique. On appelle *chaleur massique* (c) la quantité de chaleur nécessaire pour modifier de 1 °C la température de l'unité de masse (généralement de 1 kg ou de 1 g) de substance.

La *chaleur molaire* (μc) est la chaleur spécifique rapportée à une mole (une kilomole) de substance.

La *chaleur volumique* (C) est la chaleur spécifique rapportée à l'unité de volume (généralement 1 m^3) de substance.

Il est évident que

$$C = \rho c. \qquad (1\text{-}68)$$

En pratique, on utilise le plus souvent la notion de chaleur massique que nous appellerons par la suite tout simplement chaleur spécifique.

Dépendance de la chaleur spécifique vis-à-vis de la transformation. La quantité de chaleur à fournir à un corps pour élever sa température de 1 °C dépend du mode de transmission de la chaleur. Aussi, quand on parle de la chaleur spécifique, convient-il de préciser comment la chaleur a été fournie à la substance considérée.

En d'autres termes, la grandeur q intervenant dans la relation (1-65) dépend non seulement de l'intervalle de température mais aussi du mode de transmission de la chaleur. La grandeur q dans la relation (1-65) doit donc être affectée d'un indice caractérisant le type de transformation:

$$c_x = \frac{dq_x}{dt}, \qquad (1\text{-}69)$$

où x désigne le paramètre qui est maintenu constant au cours de la transformation considérée.

Les plus employées en pratique sont les chaleurs spécifiques dans les transformations isobare ($x = p =$ const) et isochore ($x = v =$ $=$ const). Elles sont appelées respectivement *chaleur spécifique à pression constante* et *chaleur spécifique à volume constant* et sont désignées par c_p et c_v.

CHAPITRE 2

PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

2-1. Chaleur. Expérience de Joule. Equivalence entre chaleur et travail

La chaleur est l'une des plus importantes notions de la thermodynamique. Par sa nature, la notion de chaleur est voisine de la notion de travail : la chaleur comme le travail sont des formes de transfert de l'énergie. Il est donc insensé de dire qu'un corps possède une réserve quelconque de chaleur ou de travail. On peut seulement constater qu'une certaine quantité de chaleur ou de travail a été fournie (ou enlevée) au corps.

La différence entre la chaleur et le travail est que ce sont deux formes différentes de transmission de l'énergie. La chaleur est une forme de transmission de l'énergie qui est déterminée soit par un contact direct entre les corps (conduction, convection), soit par rayonnement. Quant au travail, il représente un autre mécanisme de transfert de l'énergie. Tout travail mécanique implique nécessairement une variation du volume du corps.

On considère généralement qu'un apport de chaleur entraîne une élévation de la température du corps, température qui est déterminée par l'énergie des microparticules du corps. C'est ce qui a lieu dans la plupart des cas. Pourtant, il arrive parfois, comme nous le verrons plus loin, que la température d'un corps baisse même quand il reçoit de la chaleur. Tout dépend du rapport entre l'énergie fournie au corps et celle qui lui est soustraite. Dans le cas particulier le plus répandu, la variation de la température d'un corps est déterminée par une relation entre les chaleurs et les travaux mécaniques transmis et pris à ce corps.

Le concept de chaleur s'est modifié avec le développement de la science. Depuis les temps d'Aristote, la chaleur était communément considérée comme l'une des « qualités premières » de la matière, qualité que chaque corps possédait dans un degré différent. Dès le XVIIe siècle, on trouve dans les travaux de R. Descartes et de F. Bacon des tentatives de lier la notion de chaleur au mouvement des particules qui composent les corps. Au XVIIIe siècle, le large développement de la calorimétrie a institué la notion de calorique (flogistique), un fluide invisible et non visqueux, passant des corps plus chauds aux corps moins chauds en contact ; l'élévation de la température d'un corps s'expliquait-elle par l'augmentation du calorique dans ce corps. Il convient de remarquer

que le grand savant russe Lomonossov a rejeté dès 1760 la théorie de calorique en affirmant que la chaleur est une forme de mouvement des particules.

A la fin du XVIIIe siècle on voit apparaître des travaux refutant la théorie du calorique. Parmi les tout premiers figure l'expérience réalisée en 1798 par le physicien américain B. Rumford: un outil émoussé a été appuyé contre la surface d'âme d'un canon d'artillerie tournant autour de son axe. Rumford a constaté que le frottement de l'outil contre la surface du canon dégageait de la chaleur qui élevait la température de ce dernier. Il a établi que la chaleur pouvait se dégager dans cette expérience aussi longtemps que tournait le canon d'artillerie. En analysant les résultats de ses expériences, Rumford a tiré cette conclusion que si un corps ou un système de corps isolés est capable de produire de la chaleur sans fin, elle (la chaleur) ne peut pas être une substance matérielle et que seul le mouvement est en mesure de provoquer une excitation continue et la propagation de la chaleur dans nos expériences.

Simultanément avec les travaux de Rumford, le savant anglais Davy portait un coup dur à la théorie du calorique, en montrant qu'on pouvait faire fondre deux morceaux de glace, de graisse ou de cire par simple frottement de l'un contre l'autre sans les mettre en contact avec un corps chaud.

De 1844 à 1854, le physicien anglais Joule effectuait des expériences qui allaient profondément marquer la science. Joule se proposait d'établir une relation entre le travail dépensé pour le dégagement de chaleur et la quantité de chaleur dégagée. Le dispositif de l'expérience de Joule est représenté schématiquement par la fig. 2-1. Dans un vase de cuivre 1, thermiquement isolé et rempli d'eau, est placé un mélangeur 2 portant des palettes. Aux parois du vase sont fixées des palettes 3 qui freinent le mouvement de l'eau lors de la rotation du mélangeur. Le mélangeur est mis en mouvement par la chute d'un bloc 4, de poids G, relié au mélangeur à l'aide d'une ficelle par l'intermédiaire d'une poulie 5. Lorsque le bloc 4 descend d'une hauteur h, le travail qu'il (et donc le mélangeur) produit est égal à la diminution de son énergie potentielle, c'est-à-dire à $G\Delta h$. Pour évaluer la quantité de chaleur dégagée dans le vase rempli d'eau, on mesure avec un thermomètre l'accroissement de la température de l'eau.

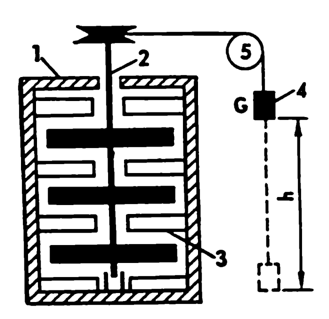


Fig. 2-1.

A noter qu'avant d'établir définitivement la nature de la chaleur, on a mis déjà au point des méthodes suffisamment précises permettant de mesurer les quantités de chaleur (calorimétrie). La masse d'eau était mesurée d'avance. On tenait compte de la chaleur absorbée par les parois du récipient, les palettes et le mélangeur. Les capacités calorifiques de l'eau et du métal étaient connues. Joule a établi par une série d'expériences soigneusement effectuées qu'il y avait une proportionnalité directe entre le travail dépensé L et la quantité de chaleur Q obtenue:

$$Q = AL, \tag{2-1}$$

A étant le coefficient de proportionnalité. Joule a trouvé que ce coefficient était toujours le même quels que soient le mode d'obtention du travail, la forme de travail, la température du corps, etc.

En d'autres termes, Joule a établi que la dépense d'une même quantité de travail produit toujours une même quantité de chaleur. Ainsi, il a été démontré que la quantité de chaleur obtenue était équivalente à la quantité de travail dépensé, il est clair que cette équivalence reste aussi vraie lorsque le travail est produit par dépense de chaleur.

Joule s'est ensuite servi de ses mesures pour calculer la valeur de A qui porte le nom d'équivalent calorifique de l'énergie mécanique et la valeur de J qui s'appelle équivalent mécanique de la chaleur:

$$A = 0{,}002345 \text{ kcal/(kgf}\cdot\text{m)}$$

et

$$J = 427 \text{ kgf}\cdot\text{m/kcal.}$$

Il est évident que

$$J = \frac{1}{A}.$$

Plus tard, les valeurs de A et J obtenues par Joule ont été précisées. Des mesures plus récentes donnent:

$$J = 426{,}935 \text{ kgf}\cdot\text{m/kcal.}$$

Comme nous l'avons déjà dit, des méthodes assez précises pour mesurer la chaleur (calorimétrie) ont été élaborées encore au XVIIIe siècle, c'est-à-dire longtemps avant que la nature de la chaleur n'ait été définitivement établie, donc à partir des concepts de température et de capacité calorifique des corps. Autrefois l'unité de quantité de chaleur la plus répandue était la calorie qu'on définissait comme la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1 °C la température de 1 g d'eau. Pourtant, on a constaté par la suite que la capacité calorifique de l'eau variait légèrement avec la température et donc que la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1° C la température de 1 g d'eau différait avec la température; il s'est donc avéré nécessaire de préciser la définition de la calorie et on a alors introduit la notion de calorie dite de 15 degrés en entendant par cette calorie la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 14,5 à 15,5 °C la température de 1 g d'eau. Aujourd'hui, pour mesurer les quantités de chaleur et de travail, on utilise les diverses unités indiquées au tableau 2-1. Les plus usitées d'entre elles sont le joule et la calorie internationale (4,1868 J = 1 cal).

Tableau 2-1

Relations entre les unités de travail et de chaleur

Unité	J	erg	kgf·m	kcal	kWh
1 J	1	10^{7}	0,101972	$2{,}38846\cdot10^{-4}$	$2{,}7778\cdot10^{-7}$
1 erg	10^{-7}	1	$10{,}1972\cdot10^{-9}$	$23{,}8846\cdot10^{-12}$	$27{,}778\cdot10^{-15}$
1 kgf·m	9,80665	$98{,}0665\cdot10^{6}$	1	$2{,}34228\cdot10^{-3}$	$2{,}72407\cdot10^{-6}$
1 kcal	4186,8	$41{,}868\cdot10^{9}$	426,935	1	$1{,}163\cdot10^{-3}$
1 kWh	$3{,}6\cdot10^{6}$	$36\cdot10^{12}$	367098	859,845	1

Peu après les expériences de Joule fut élaborée la théorie cinétique de la matière, théorie qui considère la chaleur comme l'énergie de l'agitation thermique désordonnée des microparticules dont se composent les corps.

Dans la suite, pour simplifier les notations dans les équations thermodynamiques faisant intervenir les coefficients A et J, la chaleur et le travail seront exprimés en mêmes unités.

2-2. Loi de la conservation et de la transformation de l'énergie

La loi de la conservation et de la transformation de l'énergie est une loi fondamentale de la nature revêtant un caractère universel. Cette loi dit: *l'énergie ne se perd pas et ne se crée pas, elle ne fait que passer d'une forme à une autre dans les diverses transformations physiques et chimiques.* Autrement dit, l'énergie contenue dans tout système isolé (c'est-à-dire un système thermodynamique qui n'échange avec le milieu extérieur ni chaleur, ni travail, ni substance) reste constante.

La loi de la conservation de l'énergie était connue depuis longtemps en mécanique relativement à l'énergie mécanique (cinétique et potentielle). Après les travaux de Joule et des autres savants qui établirent le principe de l'équivalence entre la chaleur et le travail, la loi de la conservation de l'énergie fut étendue à d'autres formes d'énergie et reçut le nom de *loi de la conservation et de la transformation de l'énergie*.

De nos jours, on connaît diverses formes d'énergie: l'énergie d'agitation thermique des microparticules constituant les corps, l'énergie cinétique d'un corps tout entier, l'énergie du champ de gravitation (notamment l'énergie potentielle d'un corps élevé à une certaine hauteur), l'énergie d'un champ électrique, l'énergie d'un champ magnétique, l'énergie d'un rayonnement électromagnétique, l'énergie nucléaire, etc. La loi de la conservation et de la transformation de l'énergie établit une relation univoque entre toutes les formes d'énergie au cours de leurs transformations respectives.

La loi de la conservation et de la transformation de l'énergie porte aussi le nom de *premier principe de la thermodynamique*.

Rappelons encore une fois que le premier principe de la thermodynamique revêt un caractère universel.

2-3. Energie interne. Travail extérieur

Considérons le processus d'apport extérieur de chaleur, depuis une source quelconque, à un corps dont le volume est maintenu constant (par exemple à un gaz renfermé dans un récipient de volume constant). Nous savons empiriquement que cet apport élève la température du corps.

En vertu de la loi de la conservation et de la transformation de l'énergie la chaleur fournie au corps correspond à l'augmentation de l'énergie interne de ce corps. L'énergie interne (U) d'un corps est la somme de l'énergie du mouvement de rotation et de translation des molécules constituant le corps, de l'énergie des oscillations intramoléculaires, de l'énergie potentielle des forces d'adhésion entre les molécules, de l'énergie intramoléculaire, de l'énergie intra-atomique (l'énergie des enveloppes électroniques des atomes) et enfin de l'énergie intérieure des noyaux.

Dans le processus d'apport de chaleur à un corps considéré plus haut nous avons supposé que le volume du corps était maintenu constant. Or, on sait que dans les conditions normales le volume du corps augmente avec la température. Donc d'une façon générale, le volume du corps augmente lorsque sa température s'élève. Si le corps considéré est placé dans un milieu dont la pression est p_{mil}, l'augmentation de volume du corps produira un travail contre les forces de la pression extérieure p_{mil}. En effet, soit à considérer l'augmentation du volume V d'un corps de forme quelconque se trouvant dans un milieu où règne la pression p_{mil} (fig. 2-2). Désignons par F l'aire du corps. Si le volume croît d'une quantité infiniment petite (dV), cet accroissement peut être imaginé comme un déplacement d'une distance dx de chaque point de la surface. La pression étant une force qui agit perpendiculairement sur l'unité d'aire du corps, il est évident que la somme des forces agissant sur toute la surface du corps sera $P = p_{mil}F$.

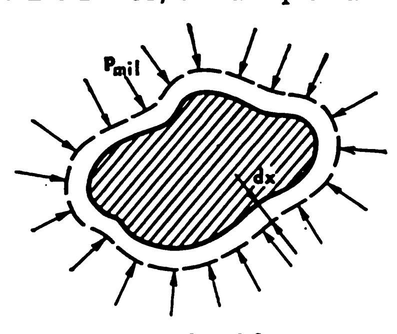


Fig. 2-2.

La quantité de travail qui doit être dépensée pour déplacer la surface F du corps d'une distance dx contre les forces de pression extérieure aura pour expression

$$dL = p_{mil}F\,dx, \tag{2-2}$$

et, comme il est évident que

$$F\,dx = dV, \tag{2-3}$$

on obtient:

$$dL = p_{mil}\,dV. \tag{2-4}$$

D'où l'expression du travail extérieur pour une variation finie du volume

$$L = \int_{V_1}^{V_2} p_{mil}\,dV. \tag{2-5}$$

Le travail L effectué contre les forces de pression extérieure lié à l'augmentation du volume du système porte le nom de travail de détente. Le travail de détente est effectué par le système contre le milieu extérieur.

Il convient de souligner que le travail de détente contre les forces de pression extérieure n'est produit que dans le cas où le volume V du corps varie (et lorsque la pression extérieure n'est pas nulle).

Dans ce qui suit nous allons considérer principalement les transformations équilibrées pour lesquelles est satisfaite l'égalité $p_{mil} = p$. Aussi, par la suite, sauf mention spéciale, employerons-nous pour le travail de détente les relations

$$dL = p\,dV \tag{2-4a}$$

et

$$L_{1\text{-}2} = \int_{V_1}^{V_2} p\,dV, \tag{2-5a}$$

obtenues à partir des relations (2-4) et (2-5) en remplaçant p_{mil} par p.

Il est aisé de calculer le travail de détente du système déterminé par l'équation (2-5a) à l'aide du diagramme p-V. Considérons la

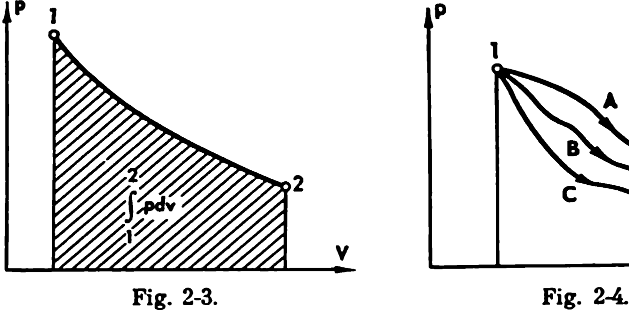


Fig. 2-3. Fig. 2-4.

représentation, dans ce diagramme, de la variation du volume du système (fig. 2-3). Le volume passe de V_1 à V_2. Les états occupés par le système au cours de la variation du volume sont situés sur la courbe de transformation entre les points *1* et *2*. Il découle de l'équation (2-5a) que le travail de détente du système est représenté dans le diagramme p-V par l'aire située sous la courbe de transformation hachurée sur la fig. 2-3.

Il importe de souligner que la valeur du travail de détente du système passant d'un état correspondant au volume V_1, à un autre état de volume V_2, dépend non seulement des paramètres de ces états mais aussi du chemin qui conduit d'un état à l'autre. En effet, on voit sur le diagramme p-V de la fig. 2-4 que la valeur de l'inté-

grale

$$L = \int_{V_1}^{V_2} p\, dV$$

sera différente suivant le chemin (A, B ou C) le long duquel s'effectue la détente.

Donc *le travail de détente est une fonction de transformation.*

Rappelons ici qu'en mécanique on appelle travail d'une force quelconque $\mathcal{F}$ l'intégrale

$$L_{1\text{-}2} = \int_1^2 \tilde{\mathcal{F}}\, dx, \tag{2-6}$$

où $\tilde{\mathcal{F}}$ est la projection de la force $\mathcal{F}$ sur la direction du déplacement élémentaire du corps (ou, plus exactement, sur la coordonnée caractérisant la position du corps) provoqué par l'action de cette force et désigné par dx. On conçoit sans peine que l'équation (2-5) qui fournit le travail de détente du système est l'un des cas particuliers de l'équation (2-6). Dans le cas général, le système peut effectuer d'autres formes de travail en plus du travail de détente, par exemple un travail d'augmentation de la surface du corps contre les forces de tension superficielle, un travail de déplacement du corps dans le champ de gravitation, dans un champ électrique ou magnétique, etc. Les relations permettant de calculer le travail dans tous ces cas seront analogues, par leur structure, à l'équation (2-6):

$$dL = y\, dY; \tag{2-7}$$

par conséquent

$$L_{1\text{-}2} = \int_1^2 y\, dY, \tag{2-8}$$

où y est la force extérieure qui agit sur le corps (le système) et Y, un paramètre d'état (une coordonnée) du système conjugué à la force y. La grandeur y est appelée *force généralisée* et la grandeur Y *coordonnée généralisée.*

Dans le cas où le système est soumis à l'action simultanée de plusieurs forces différentes, le travail du système sera égal à la somme des travaux effectués par le système sous l'action de chacune de ces forces:

$$dL = \sum_{i=1}^{n} y_i\, dY_i \tag{2-9}$$

et

$$L_{1\text{-}2} = \sum_{i=1}^{n} \int_1^2 y_i\, dY_i, \tag{2-10}$$

où y_i est une force généralisée, Y_i, la coordonnée généralisée conjuguée à la i-ième force, n, le nombre de forces généralisées.

Il est évident que dans le cas particulier où le système n'effectue que le travail de détente, on a $n = 1$; $y_i = p$; $Y_i = V$. Si, par exemple, on fait varier la hauteur h à laquelle est élevé un corps de masse G, et par là même l'énergie potentielle de ce corps dans le champ de gravitation, le travail est effectué dans ce cas, comme on le sait en mécanique, contre la force de pesanteur Gg du corps. Il est clair que dans ce cas $y_i = Gg$, $Y_i = h$ et, compte tenu du fait que $G = \text{const}$, on a en vertu de (2-9) et (2-10):

$$dL = Gg\,dh \tag{2-11}$$

et

$$L_{1\text{-}2} = Gg\,(h_2 - h_1). \tag{2-12}$$

Etant donné que dans la suite nous étudierons principalement les systèmes qui n'effectuent qu'un travail de détente contre les forces de pression extérieure, nous désignerons par le symbole L toute forme de travail et par le symbole L^* toute forme de travail à l'exclusion du travail de détente. Ceci étant, on a

$$dL = p\,dV + dL^* \tag{2-13}$$

et

$$L_{1\text{-}2} = \int_{V_1}^{V_2} p\,dV + L^*_{1\text{-}2}. \tag{2-14}$$

Les équations (2-13) et (2-14) sont écrites pour un système dont la masse de substance mise en jeu est égale à G. Pour une unité de masse de substance (1 kg, 1 g, etc.) ces équations deviennent:

$$dl = p\,dv + dl^*; \tag{2-13a}$$

$$l_{1\text{-}2} = \int_{v_1}^{v_2} p\,dv + l^*_{1\text{-}2}, \tag{2-14a}$$

où l est le travail rapporté à une unité de masse de substance.

2-4. Equation du premier principe de la thermodynamique

Dans le cas général où la température du corps s'élève grâce à un apport de chaleur à ce corps et qu'un travail extérieur est produit par suite de l'augmentation de volume du corps, cette chaleur est dépensée pour augmenter l'énergie interne U du corps et effectuer le travail L. Ce que l'on traduit par l'équation:

$$Q_{1\text{-}2} = \Delta U_{1\text{-}2} + L_{1\text{-}2}, \tag{2-15}$$

où Q_{1-2} est la quantité de chaleur fournie au corps lors de son échauffement de l'état *1* jusqu'à l'état *2*; ΔU_{1-2}, la variation de l'énergie interne du corps pendant la même transformation, variation qui, on le verra plus loin, est égale à la différence des énergies internes du système correspondant aux points *2* et *1*; L_{1-2} le travail effectué par le corps au cours de la transformation *1-2*. L'équation (2-15) exprime le premier principe de la thermodynamique qui constitue un cas particulier de la loi plus générale de la conservation de l'énergie.

Sous forme différentielle l'équation (2-15) s'écrit

$$dQ = dU + dL. \tag{2-16}$$

Convenons par la suite de considérer comme positive la chaleur fournie au système et comme négative la chaleur empruntée au système. Respectivement, convenons aussi de considérer comme positif le travail effectué par le système et comme négatif le travail effectué sur le système. Il va sans dire que ce choix des signes est parfaitement arbitraire, on pourrait avec le même succès adopter un système de signes inverse. L'important est de se tenir au système choisi dans tous les calculs ultérieurs de thermodynamique.

Au paragraphe précédent on a établi que le travail de détente dépend de la façon dont la détente s'accomplit, autrement dit, que le travail est une fonction de transformation. Il est facile de montrer que la quantité de chaleur fournie au système est aussi une fonction de transformation puisqu'elle dépend de la quantité de travail produit.

Quant à l'énergie interne d'un corps (d'un système), sa valeur ne dépend que de l'état de ce corps. Ceci découle de la loi de la conservation de l'énergie et n'est nullement lié à l'exactitude de nos représentations de la microstructure de la substance.

Il est évident que le travail dépensé dans l'expérience de Joule (voir par. 2-1) doit être accumulé dans l'eau sous forme d'énergie propre de l'eau, ne dépendant que de son état, c'est-à-dire sous forme d'énergie interne de l'eau.

Les problèmes qui se posent à la thermodynamique technique n'impliquent pas l'étude de l'énergie interne du point de vue de la microstructure de la substance. Rappelons seulement que la physique moderne envisage l'énergie interne de la substance comme la somme des énergies cinétiques et potentielles des molécules (atomes, ions, électrons) de cette substance. Une partie de l'énergie interne de la substance ne varie qu'à la suite de modifications chimiques et, de ce fait, ne doit être prise en considération que lors des transformations accompagnées de telles modifications.

De ce qui précède nous pouvons conclure que la variation de l'énergie interne d'un corps qui subit une transformation quelconque ne dépend pas de la façon dont cette transformation s'est accomplie, mais est univoquement définie par l'état initial et l'état final du corps.

La variation de l'énergie interne dans une transformation thermodynamique étant égale à la différence des énergies internes correspondant aux points initial et final de la transformation, c'est-à-dire

$$\Delta U_{1\text{-}2} = U_2 - U_1,$$

l'équation du premier principe de la thermodynamique sous sa forme finie (2-15) devient

$$Q_{1\text{-}2} = (U_2 - U_1) + L_{1\text{-}2}. \tag{2-15a}$$

L'énergie interne est une propriété extensive, c'est-à-dire que la valeur de U est proportionnelle à la quantité Q de substance dans le système. La grandeur

$$u = \frac{U}{G}, \tag{2-17}$$

appelée *énergie interne spécifique* représente l'énergie interne de l'unité de masse de substance.

Pour abréger, nous appellerons par la suite la grandeur u qui représente l'énergie interne spécifique tout simplement énergie interne et la grandeur U, énergie interne totale de tout le système.

Si la masse G de substance dans le système est maintenue constante, les équations du premier principe de la thermodynamique (2-15a) et (2-16) peuvent être écrites, compte tenu de (2-17), sous la forme:

$$q_{1\text{-}2} = (u_2 - u_1) + l_{1\text{-}2} \tag{2-18}$$

et

$$dq = du + dl, \tag{2-19}$$

où q est la quantité de chaleur fournie (ou empruntée) à l'unité de masse de substance (par exemple à 1 g, 1 kg, etc.) et l, la valeur du travail effectué par l'unité de masse de substance (ou sur cette quantité de substance).

Compte tenu des expressions (2-14a) et (2-13a), les équations du premier principe de la thermodynamique (2-18) et (2-19) peuvent être mises sous la forme:

$$q_{1\text{-}2} = (u_2 - u_1) + \int_{v_1}^{v_2} p\,dv + l^*_{1\text{-}2} \tag{2-20}$$

et

$$dq = du + p\,dv + dl^*. \tag{2-21}$$

Lorsque le seul travail effectué par le système est le travail de détente, les équations (2-20) et (2-21) deviennent

$$q_{1\text{-}2} = (u_2 - u_1) + \int_{v_1}^{v_2} p\,dv \tag{2-22}$$

et

$$dq = du + p\,dv. \qquad (2\text{-}23)$$

Pour le système tout entier on peut écrire

$$Q_{1\text{-}2} = (U_2 - U_1) + \int_{V_1}^{V_2} p\,dV + L^*_{1\text{-}2} \qquad (2\text{-}24)$$

et

$$dQ = dU + p\,dV + dL^*, \qquad (2\text{-}25)$$

ou encore

$$Q_{1\text{-}2} = (U_2 - U_1) + \int_{V_1}^{V_2} p\,dV \qquad (2\text{-}26)$$

et

$$dQ = dU + p\,dV. \qquad (2\text{-}27)$$

Comme nombre d'autres grandeurs thermodynamiques extensives, l'énergie interne est une grandeur additive.

On dit que des grandeurs sont additives si leur valeur pour tout le système est égale à la somme des valeurs pour chacune des parties du système. Si Z est une grandeur thermodynamique jouissant de la propriété d'additivité, on a

$$Z_{sys} = \sum_{i=1}^{n} Z_i,$$

où les indices « sys » et i affectent respectivement tout le système et sa i-ième partie (le nombre de parties du système est égal à n).

Les grandeurs intensives (la pression et la température, par exemple) ne jouissent pas de la propriété d'additivité.

L'énergie interne est mesurée avec les mêmes unités que la chaleur et le travail (voir tableau 2-1).

La valeur absolue de l'énergie interne prend de l'importance en thermodynamique chimique pour le calcul des réactions chimiques que nous allons étudier au chap. 15. Dans la plupart des applications techniques de la thermodynamique, il importe de connaître non pas la valeur absolue de l'énergie interne U mais bien sa variation au cours de diverses transformations thermodynamiques.

Cela signifie que l'état de référence choisi pour zéro de l'énergie interne peut être arbitraire *. C'est ainsi, par exemple, que pour état de référence de l'eau on a pris, conformément à une convention internationale, la valeur de l'énergie interne à la température de 0,01 °C sous la pression de 610,8 Pa = 0,006228 kgf/cm² (état dit *point triple*).

---

* Cette affirmation est valable pour des substances pures et pour des mélanges de substances qui n'entrent pas dans une réaction chimique.

Nous avons établi au chap. 1 que s'agissant d'une substance pure toute grandeur, qui est fonction d'état, se détermine univoquement si l'on connaît deux autres paramètres quelconques de la substance dans cet état. Le volume spécifique de la substance, par exemple, est déterminé complètement étant données la pression p et la température T. De la même façon, l'énergie interne est une fonction de deux paramètres d'état quelconques: on peut donc écrire

$$u = f(v, T),$$

ou

$$u = \varphi(p, T),$$

ou encore

$$u = \psi(p, v).$$

Nous verrons plus loin que dans certaines applications il est commode d'exprimer l'énergie interne sous forme d'une fonction du volume spécifique et de la température $u = f(v, T)$. En analyse mathématique on démontre que si la valeur d'une intégrale curviligne ne dépend pas du chemin d'intégration mais est déterminée uniquement par les bornes d'intégration, l'expression se trouvant sous le signe somme est une différentielle totale. On appelle différentielle totale dz d'une fonction de deux variables indépendantes $z = f(x, y)$ une somme de la forme:

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy. \qquad (2\text{-}28)$$

Les indices affectant chacune des dérivées partielles signifient que cette dérivée est prise en supposant constante la grandeur figurant en indice.

Etant donné que l'intégrale curviligne de toute fonction d'état (y compris d'une fonction de u) ne dépend pas du chemin d'intégration, la différentielle de toute fonction d'état est une différentielle totale.

Notamment, pour l'énergie interne $u = f(T, v)$ on peut écrire

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv. \qquad (2\text{-}29)$$

En ce qui concerne les fonctions de transformation telles que la chaleur et le travail, on peut démontrer (voir par. 4-1) que leurs différentielles ne sont pas des différentielles totales. De ce point de vue, dq et dl représentent respectivement des quantités infiniment petites de chaleur et de travail.

De l'équation du premier principe de la thermodynamique (2-23) il découle pour une transformation isochore ($dv = 0$) que

$$dq_v = du, \qquad (2\text{-}30)$$

c'est-à-dire que la chaleur fournie au système dans une transformation isochore n'est dépensée que pour faire varier l'énergie interne du système. Il en résulte que l'expression donnant la chaleur spécifique c_v à volume constant, qui en vertu de l'équation (1-69) est égale à

$$c_v = \frac{dq_v}{dT},$$

peut être représentée sous la forme

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v. \tag{2-31}$$

Cette relation peut être adoptée pour définition de la chaleur spécifique c_v. Elle montre que la chaleur spécifique c_v caractérise la vitesse d'accroissement de l'énergie interne u dans une transformation isochore en fonction de la température T.

Il est évident que, compte tenu de la relation (2-31), l'expression de la différentielle de l'énergie interne (2-29) prend la forme suivante :

$$du = c_v\,dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv. \tag{2-29a}$$

La dérivée partielle $(\partial u/\partial v)_T$ caractérise la variation de l'énergie interne de la substance en fonction de son volume spécifique v. La nature de cette dépendance sera élucidée dans le chap. 4. Pour l'instant, nous n'allons étudier que la variation de l'énergie interne en fonction du volume spécifique pour un gaz parfait.

En 1806, Gay-Lussac essaya d'étudier expérimentalement la variation de l'énergie interne du gaz en fonction de son volume. Cette expérience fut ensuite reprise avec une plus haute précision par Joule.

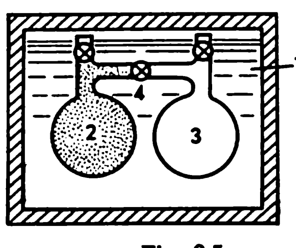


Fig. 2-5.

Le dispositif classique de l'expérience de Gay-Lussac et Joule est représenté schématiquement sur la fig. 2-5. Dans un thermostat *1* rempli d'eau et isolé thermiquement du milieu extérieur sont immergés deux récipients (*2* et *3*) qui communiquent entre eux par un tube muni du robinet *4*. Le robinet *4* est férme. Le récipient *2* renferme un gaz sous une pression p_I tandis que le récipient *3* est vidé de son air (la pression dans le récipient $p_{II} \approx 0$). La pression p_I du gaz dans le récipient *2* est si basse que le gaz renfermé dans ce récipient peut être considéré, d'après ses propriétés, comme un gaz parfait obéissant à l'équation de Clapeyron. Une fois que la température de l'eau et des deux récipients immergés dans l'eau s'égalise (désignons cette température par t_1), on ouvre le robinet *4*; une partie du gaz passe du récipient *2* dans le récipient *3* et la pression dans les deux

récipients s'établit à un même niveau p (il est clair que $p_I > p > p_{II}$). A la suite de cette transformation, la température du gaz qui s'est écoulé dans le récipient *3* s'est légèrement élevée tandis que la température du gaz dans le récipient *2* baisse, pourtant, au bout d'un temps assez court, l'équilibre thermique s'est établi dans tout le volume du thermostat grâce à un échange thermique intense entre les récipients *2* et *3* d'une part et l'eau remplissant le thermostat d'autre part. On constate que la température t_2 du thermostat après l'expérience est égale à sa température au début de l'expérience:

$$t_1 = t_2.$$

Analysons le résultat obtenu.

On a dit plus haut que le système expérimenté (le thermostat rempli d'eau et les récipients immergés dans l'eau) était muni d'une bonne isolation thermique et était assez rigide (suffisamment pour que le volume du système reste pratiquement inchangé au cours de l'expérience). Cela signifie que le système n'échange avec le milieu extérieur ni chaleur ($dQ = 0$), ni travail extérieur ($dL = 0$). Dans ce cas, l'équation du premier principe de la thermodynamique (2-15a)

$$Q_{1\text{-}2} = (U_2 - U_1) + L_{1\text{-}2}$$

prend la forme

$$U_2 - U_1 = 0$$

ou

$$U_1 = U_2, \tag{2-32}$$

donc, l'énergie interne du système ne s'est pas modifiée à la suite de l'expérience. Jouissant de la propriété d'additivité, comme il a été montré plus haut, l'énergie interne du système considéré est égale à la somme des énergies internes du gaz dans les récipients, des parois des récipients, de l'eau remplissant le thermostat et des parois du thermostat. Puisque $t_1 = t_2$ et que le volume des parois des récipients, de l'eau et des parois du thermostat est resté inchangé au cours de l'expérience, il est évident que l'énergie interne de ces parties du système n'a subi aucune variation au cours de l'expérience. En vertu de ce qui vient d'être dit et de la relation (2-32), on peut faire cette conclusion que l'énergie interne du gaz parfait (désignons-la par U^g) est restée inchangée au cours de l'expérience

$$U_1^g = U_2^g.$$

Quant au volume occupé par le gaz, il a subi une variation considérable au cours de l'expérience: en effet, si avant l'expérience tout le gaz était concentré dans le seul récipient *2*, après l'expérience le gaz a occupé les deux récipients (*2* et *3*). Puisque la température du gaz est la même avant et après l'expérience et l'énergie interne du gaz est restée inchangée, on peut faire la conclusion que

l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend pas du volume occupé, c'est-à-dire

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0, \tag{2-33}$$

ou, ce qui revient au même,

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = 0. \tag{2-34}$$

Cette conclusion qui porte le nom de *loi de Joule* est extrêmement importante. Elle met en évidence une nouvelle propriété des gaz parfaits qui ne découle pas des propriétés déterminées auparavant.

Puisque la pression du gaz varie elle aussi au cours de l'expérience, alors que sa température et son énergie interne restent inchangées, on peut écrire pour un gaz parfait outre les relations (2-33) et (2-34), les relations suivantes:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0 \tag{2-35}$$

et

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = 0. \tag{2-36}$$

Il est à remarquer que la relation (2-35) ne comporte aucune donnée nouvelle relativement aux propriétés des gaz parfaits; elle peut être déduite de la relation (2-33) moyennant les équations différentielles de la thermodynamique (voir chap. 4).

En employant la relation (2-34), on obtient de l'équation (2-29a) pour les gaz parfaits

$$du = c_v\,dT, \tag{2-37}$$

c'est-à-dire l'énergie interne des gaz parfaits ne dépend que de leur température.

Quant aux gaz réels, leur énergie interne dépend non seulement de la température mais aussi du volume occupé. Cela est confirmé notamment par les résultats des expériences, réalisées avec le dispositif décrit ci-dessus: lorsque la pression p_2 du gaz enfermé dans le récipient *2* est élevée au point que ses propriétés dérogent à celles d'un gaz parfait, la température t_2 après l'expérience est différente (inférieure) de t_1; par conséquent pour un gaz réel on a:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \neq 0. \tag{2-38}$$

2-5. Enthalpie

Comme nous le verrons par la suite, les calculs de thermodynamique font intervenir une grandeur importante égale à la somme de l'énergie interne U du système et du produit de la pression p par

le volume V du système. Cette grandeur s'appelle *enthalpie* et se désigne par I :

$$I = U + pV \tag{2-39}$$

(autrefois, cette grandeur thermodynamique s'appelait contenu calorifique ou chaleur totale).

Il est clair que, tout comme l'énergie interne, l'enthalpie est une propriété extensive :

$$I = iG, \tag{2-40}$$

où i est l'enthalpie spécifique (rapportée à l'unité de masse de la substance).

Pour l'enthalpie spécifique on peut écrire

$$i = u + pv. \tag{2-41}$$

Si M est le nombre de moles de substance contenues dans le système, on a :

$$i_\mu = \frac{I}{M},$$

où i_μ est l'enthalpie molaire, et

$$I = i_\mu M. \tag{2-42}$$

L'enthalpie est mesurée avec les mêmes unités que la chaleur, le travail et l'énergie interne (voir tableau 2-1).

Les grandeurs i et u étant liées entre elles d'une façon univoque, il existe aussi une relation entre le zéro de l'enthalpie et le zéro de l'énergie interne : au point zéro de l'énergie interne ($u = 0$), l'enthalpie sera égale à $i = pv$. C'est ainsi qu'au point qui a été pris pour zéro de l'énergie interne de l'eau ($t = 0{,}01$ °C ; $p = 610{,}8$ Pa ; $v = 0{,}0010002$ m^3/kg), la valeur de l'enthalpie est : $i = pv = 610{,}8 \cdot 0{,}0010002 = 0{,}611$ J (0,000146 kcal/kg).

Puisque l'enthalpie est une combinaison de grandeurs qui sont des fonctions d'état (u, p, v), elle aussi est évidemment une fonction d'état. De même que l'énergie interne, l'enthalpie d'une substance pure peut être représentée sous forme d'une fonction de deux paramètres d'état quelconques, par exemple de la pression p et de la température T :

$$i = f(p, T).$$

D'autre part, l'enthalpie étant une fonction d'état, sa différentielle est une différentielle totale :

$$di = \left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T dp. \tag{2-43}$$

L'équation (2-23) du premier principe de la thermodynamique pour le cas où le seul travail effectué est le travail de détente

$$dq = du + p\,dv$$

peut être, compte tenu de la relation évidente *

$$p\,dv = d\,(pv) - v\,dp,$$

écrite sous la forme:

$$dq = du + d\,(pv) - v\,dp,$$

ou encore

$$dq = d\,(u + pv) - v\,dp,$$

c'est-à-dire

$$dq = di - v\,dp. \tag{2-44}$$

De cette équation il résulte que si la pression du système est maintenue constante, autrement dit, si le système est le siège d'une transformation isobare ($dp = 0$), on a

$$dq_p = di, \tag{2-45}$$

c'est-à-dire que la chaleur fournie au système dans une transformation isobare n'est dépensée que pour faire varier l'enthalpie du système. Il s'ensuit que l'expression de la chaleur spécifique c_p à pression constante qui, en vertu de l'équation (1-69), est

$$c_p = \frac{dq_p}{dT},$$

peut être écrite sous la forme:

$$c_p = \left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_p. \tag{2-46}$$

On voit donc que la chaleur spécifique c_p caractérise la vitesse d'augmentation de l'enthalpie i lorsque la température T s'élève.

Compte tenu de la relation (2-46), l'expression (2-43) qui représente la différentielle totale de l'enthalpie prend la forme suivante:

$$di = c_p\,dT + \left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T dp. \tag{2-47}$$

La dérivée partielle $(\partial i/\partial p)_T$ caractérise la variation de l'enthalpie en fonction de la pression.

En employant la condition (2-34), on peut montrer que pour un gaz parfait

$$\left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T = 0, \tag{2-48}$$

c'est-à-dire que l'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend pas de la pression.

* Les transformations de la forme

$$x\,dy = d\,(xy) - y\,dx$$

sont appelées transformations de Le Gendre. Dans la suite, nous aurons souvent à les utiliser.

En procédant de façon analogue, il est facile de démontrer que dans ce cas

$$\left(\frac{\partial i}{\partial v}\right)_T = 0. \qquad (2\text{-}49)$$

De toute évidence, on peut aussi écrire des relations analogues à (2-48) et (2-49) pour le système tout entier :

$$\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T = 0 \qquad (2\text{-}50)$$

et

$$\left(\frac{\partial I}{\partial V}\right)_T = 0. \qquad (2\text{-}51)$$

De ces relations il découle que l'enthalpie d'un gaz parfait, tout comme son énergie interne, dépend uniquement de sa température : de (2-47), compte tenu de (2-48), il s'ensuit que :

$$di = c_p \, dT. \qquad (2\text{-}52)$$

En thermodynamique, l'énergie interne, l'enthalpie et la chaleur spécifique sont appelées propriétés *calorifiques* * de la substance alors que le volume spécifique, la pression et la température sont dits propriétés *thermiques*.

Plus haut, au chap. premier, nous avons introduit la notion d'équation d'état de la substance, c'est-à-dire une équation qui lie entre eux trois paramètres d'état quelconques d'une substance pure ou, plus exactement, qui représente un paramètre comme une fonction de deux autres.

Une équation d'état qui relie les paramètres thermiques de la substance porte le nom d'*équation d'état thermique*, alors que l'équation d'état qui relie entre elles trois variables dont l'une au moins traduit une propriété calorifique de la substance porte le nom d'*équation d'état calorifique*. Il est clair que les fonctions de la forme $i = f(p, T)$, $u = \varphi(v, T)$, etc., peuvent être considérées comme des équations d'état calorifiques. Rappelons que les équations d'état sont strictement individuelles pour chaque substance.

Puisque, comme il a été montré plus haut, l'énergie interne et l'enthalpie d'un gaz parfait ne dépendent que de la température, il est évident que dans les relations (2-31)

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$$

et (2-46)

$$c_p = \left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_p,$$

---

* On montrera plus loin qu'il existe encore d'autres propriétés calorifiques.

appliquées à un gaz parfait, les dérivées partielles doivent être remplacées par les dérivées totales

$$c_v = \frac{du}{dT} \tag{2-31a}$$

et

$$c_p = \frac{di}{dT}. \tag{2-46a}$$

Il s'ensuit que les chaleurs spécifiques c_v et c_p d'un gaz parfait ne dépendent, tout comme l'énergie interne u et l'enthalpie i, que de la température.

Appliquons maintenant la relation (2-41)

$$i = u + pv$$

au cas d'un gaz parfait; en différentiant cette relation par rapport à la température, on obtient:

$$\frac{di}{dT} = \frac{du}{dT} + \frac{d(pv)}{dT}. \tag{2-53}$$

De l'équation de Clapeyron

$$pv = RT$$

il découle que

$$\frac{d(pv)}{dT} = R.$$

Compte tenu de cette dernière relation et des égalités (2-31a) et (2-46a), on obtient de la relation (2-53) pour un gaz parfait

$$c_p - c_v = R. \tag{2-54}$$

Cette équation porte le nom de *formule de Mayer*.

En utilisant cette relation, Mayer a essayé dès 1842, avant la publication des travaux de Joule, de calculer la valeur de l'équivalent mécanique de la chaleur: ayant trouvé la valeur de $(c_p - c_v)$ en calories [kcal/(kg·K)] d'après les résultats des mesures de la chaleur spécifique des gaz sous des pressions peu élevées, et ayant calculé la valeur de R en kilogrammètres [kgf·m/(kg·K)] à partir des résultats obtenus au moyen de l'équation de Clapeyron

$$R = \frac{pv}{T},$$

Mayer a égalé ces quantités et a déterminé ainsi la valeur de l'équivalent mécanique de la chaleur; la valeur numérique de J trouvée par Mayer n'était pas très précise, étant donné que les chaleurs spécifiques c_p et c_v des gaz étaient mesurées grossièrement.

2-6. Equation du premier principe de la thermodynamique pour l'écoulement d'un fluide

Jusqu'à maintenant nous n'avons considéré que des systèmes dont la substance ne se déplaçait pas (comme un tout) dans l'espace; pourtant il convient de souligner que le premier principe de la thermodynamique a un caractère universel et est valable pour tous les systèmes aussi bien au repos qu'en mouvement.

Envisageons l'écoulement d'un fluide (liquide ou gaz) dans une conduite de forme quelconque.

En étudiant l'écoulement on doit prendre en compte un facteur supplémentaire qui est l'énergie cinétique du fluide en mouvement:

$$E_k = \frac{Gw^2}{2}, \tag{2-55}$$

où G est la masse d'une certaine quantité fixe de fluide en écoulement et w sa vitesse. Si la vitesse d'écoulement varie entre deux sections de la conduite (désignons-les par *1* et *2*, fig. 2-6), l'énergie cinétique du fluide en mouvement subit la variation

$$\Delta E_k = G\left(\frac{w_2^2}{2} - \frac{w_1^2}{2}\right). \tag{2-56}$$

Considérons l'équation du premier principe de la thermodynamique (2-15a):

$$Q_{1-2} = (U_1 - U_2) + L_{1-2}.$$

Les indices *1* et *2* caractérisent ici respectivement les sections *1* et *2* de l'écoulement (fig. 2-6). Analysons les termes qui composent la

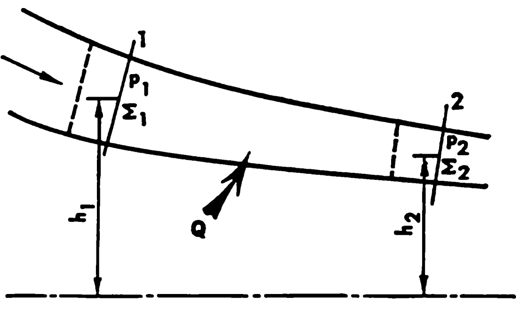


Fig. 2-6.

grandeur L_{1-2} intervenant dans cette équation; à cet effet déterminons les formes de travail produit par le fluide en écoulement.

Soit donc un fluide qui s'écoule le long d'une conduite de forme quelconque (voir fig. 2-6). Entre les sections *1* et *2*, une certaine quantité de chaleur Q_{1-2} peut être fournie au fluide.

Désignons par Σ_1 l'aire de la section *1* et par Σ_2 celle de la section *2*. Désignons par p_1 et p_2 les pressions que possède la substance

à son passage à travers les sections *1* et *2*. La masse de fluide qui traverse la section droite pendant l'unité de temps (débit en masse) sera désignée par G. Le choix de la section pour mesurer le débit G n'a pas d'importance parce que, d'après le principe de continuité bien connu en mécanique des fluides, le débit en masse d'un écoulement stationnaire est le même dans chaque section de la conduite (G = const).

Déterminons le travail produit par le fluide en écoulement.

Pour introduire dans la tranche considérée de conduite une portion de fluide de masse G à travers la section *1*, pendant l'unité de temps, il est nécessaire de chasser de cette tranche la même portion de fluide et de libérer ainsi la place à la portion suivante, d'où la dépense de travail. Désignons par x_1 le trajet parcouru pendant l'unité de temps par la portion de fluide considérée à travers la section Σ_1. La section de cette portion de fluide peut être représentée, pour bien fixer les idées, comme un piston se déplaçant sans frottement (la section de la conduite étant en général variable, ce piston doit avoir aussi une section variable, mais cette convention n'affecte nullement les résultats obtenus). Pour déplacer le piston d'une distance x_1, il est nécessaire d'effectuer un travail égal au produit de la force agissant sur ce piston (cette force est égale au produit de la pression du gaz p_1 par l'aire de la section Σ_1 du piston) par le chemin parcouru par le piston pendant l'unité de temps:

$$L_{(1)} = p_1 \Sigma_1 x_1.$$

Posons

$$V_1 = x_1 \Sigma_1,$$

où V_1 est le volume du fluide arrivant dans la tranche considérée de conduite pendant l'unité de temps. Il est évident que:

$$V_1 = v_1 G,$$

où G est le débit en masse du fluide dans la conduite et v_1, le volume spécifique du fluide dans la section *1*.

Ainsi, on a:

$$L_{(1)} = -p_1 v_1 G. \qquad (2\text{-}57)$$

Remarquons que $L_{(1)}$ est le travail effectué sur le fluide en écoulement et, de ce fait, la grandeur $L_{(1)}$ est considérée comme négative [le signe moins dans (2-57)].

Le travail produit par le piston lors de son déplacement par la section *2* se calcule de façon analogue:

$$L_2 = p_2 V_2.$$

En vertu du principe de continuité de l'écoulement énoncé plus haut, le débit en masse du gaz à travers la section *2* est le même que celui à travers la section *1*, si bien qu'on a

$$V_2 = v_2 G \quad \text{et} \quad L_{(2)} = p_2 v_2 G, \qquad (2\text{-}58)$$

où L_2 est le travail effectué par le fluide en écoulement (le piston *2*) au sortir de la section *2*. Ce travail est donc positif.

Des relations (2-57) et (2-58) il découle que lorsque l'écoulement de débit G a lieu dans une partie de la conduite entre des sections *1* et *2* arbitrairement choisies, le travail effectué pendant l'unité de temps est égal à la somme algébrique du travail $L_{(2)}$ produit par le piston *2* et du travail $L_{(1)}$ produit sur le piston *1* (ce dernier s'appelle *travail de transvasement*) :

$$L_{\mathrm{trans}} = L_{(1)} - L_{(2)},$$

d'où, en vertu des relations (2-57) et (2-58), l'on a

$$L_{\mathrm{trans}} = (p_2 v_2 - p_1 v_1) G. \qquad (2\text{-}59)$$

Le travail de transvasement est la première partie du travail effectué par le fluide en écoulement.

D'autre part, si la vitesse (w_2) du fluide dans la section *2* diffère de celle dans la section *1* (w_1), il faut, pour faire varier l'énergie cinétique déterminée par la relation (2-56), fournir ou enlever au fluide l'énergie

$$\Delta E_{\mathrm{k}} = G\left(\frac{w_2^2}{2} - \frac{w_1}{2}\right).$$

Ceci n'est autre que la deuxième partie constitutive du travail produit par le fluide en écoulement.

Si les sections *1* et *2* sont situées à des hauteurs différentes (h_1 et h_2 respectivement), un travail doit être dépensé pour élever la portion de gaz considérée de la hauteur h_1 à la hauteur h_2. Ce travail est égal à la variation de l'énergie potentielle de la portion de gaz de masse G; la relation (2-12) entraîne alors :

$$L_{\mathrm{p}} = Gg\,(h_2 - h_1).$$

C'est la troisième partie constitutive du travail produit par le fluide en écoulement.

Dans le cas général, le fluide s'écoulant entre les sections *1* et *2* peut effectuer d'autres formes de travail, par exemple actionner une roue de turbine ou, s'il s'agit d'un fluide conducteur d'électricité circulant dans un champ magnétique transversal, céder de l'énergie électrique au circuit extérieur grâce à l'effet magnétohydrodynamique, etc. Toutes ces formes de travail qui sont appelées travail technique seront désignées par L_{tech}. Le travail technique peut non seulement être emprunté au fluide en écoulement mais aussi lui être fourni ; on peut citer des exemples inverses à ceux donnés plus haut : le fluide peut être refoulé par une pompe centrifuge, transfusé par une pompe électromagnétique, etc.

Le travail technique est la quatrième partie constitutive du travail produit par le fluide.

Et enfin, la cinquième partie constitutive du travail du fluide est le travail nécessaire pour vaincre les forces de frottement contre les parois de la conduite. Désignons ce travail par L_{fr}.

Le travail effectué par un fluide en écoulement peut être donc s'écrire dans le cas général sous la forme :

$$L_{1\text{-}2} = G\,(p_2v_2 - p_1v_1) + G\left(\frac{w_2^2}{2} - \frac{w_1^2}{2}\right) + Gg\,(h_2 - h_1) + L_{\text{tech}} + L_{\text{fr}}. \tag{2-60}$$

En portant cette expression de $L_{1\text{-}2}$ dans l'équation du premier principe de la thermodynamique (2-15a), on obtient

$$Q_{1\text{-}2} = (U_2 - U_1) + G\,(p_2v_2 - p_1v_1) + G\left(\frac{w_2^2}{2} - \frac{w_1^2}{2}\right) + Gg\,(h_2 - h_1) + L_{\text{tech}} + L_{\text{fr}}. \tag{2-61}$$

En divisant par G les deux membres de cette équation, on obtient la même relation pour l'unité de masse du fluide (c'est-à-dire en grandeurs spécifiques) :

$$q_{1\text{-}2} = (u_2 - u_1) + (p_2v_2 - p_1v_1) + \left(\frac{w_2^2}{2} - \frac{w_1^2}{2}\right) + g\,(h_2 - h_1) + l_{\text{tech}} + l_{\text{fr}}. \tag{2-62}$$

Sous sa forme différentielle, cette équation s'écrit

$$dq = du + d\,(pv) + w\,dw + g\,dh + dl_{\text{tech}} + dl_{\text{fr}}. \tag{3-63}$$

Puisque

$$i = u + pv,$$

il vient

$$q_{1\text{-}2} = (i_2 - i_1) + \left(\frac{w_2^2}{2} - \frac{w_1^2}{2}\right) + g\,(h_2 - h_1) + l_{\text{tech}} + l_{\text{f}}. \tag{2-64}$$

et

$$dq = di + w\,dw + g\,dh + dl_{\text{tech}} + dl_{\text{f}}. \tag{2-65}$$

Les équations (2-64) et (2-65) traduisent le premier principe de la thermodynamique en application à l'écoulement d'un fluide.

Comparons maintenant l'équation différentielle du premier principe de la thermodynamique, écrite sous sa forme la plus générale pour un système arbitraire, avec le cas particulier de cette équation pour l'écoulement d'un fluide. La première est l'équation (2-23) :

$$dq = du + p\,dv,$$

et la deuxième, l'équation (2-63) :

$$dq = du + d\,(pv) + w\,dw + g\,dh + dl_{\text{tech}} + dl_{\text{fr}}.$$

Rappelons que l'équation (2-23) correspond au cas où le seul travail de détente est effectué. A ce propos il importe de souligner que le travail technique l_{tech} effectué par le fluide ne doit pas être confondu avec le travail l^* intervenant dans l'équation (2-21) et produit par le système contre les forces généralisées autres que celles de pression ; dans le cas où la vitesse d'écoulement est nulle, il n'y a pas production de travail technique tandis que la valeur de l^* ne dépend pas de la vitesse de mouvement du système (le travail d'accroissement de surface contre les forces de tension superficielle).

Il est à noter que dans le cas d'un écoulement avec frottement

le travail de frottement se transforme complètement en chaleur qui est absorbée par le fluide. De ce fait, la quantité q figurant au premier membre des équations (2-23) et (2-63) représente, dans le cas d'un écoulement avec frottement, la somme de la chaleur fournie au fluide par le milieu extérieur (désignons-la par q_{ext}) et de la chaleur de frottement q_{fr}:

$$q = q_{ext} + q_{fr}. \tag{2-66}$$

Les équations (2-23) et (2-63) deviennent alors:

$$dq_{ext} + dq_{fr} = du + p\,dv; \tag{2-67}$$

$$dq_{ext} + dq_{fr} = du + d\,(pv) + w\,dw + g\,dh + dl_{tech} + dl_{fr}. \tag{2-68}$$

Quant à l'équation (2-68), puisque

$$dq_{fr} = dl_{fr},$$

ces deux grandeurs s'y annulent mutuellement et elle prend alors la forme

$$dq_{ext} = du + d\,(pv) + w\,dw + g\,dh + dl_{tech} \tag{2-68a}$$

ou, ce qui revient au même,

$$dq_{ext} = di + w\,dw + g\,dh + dl_{tech}\,; \tag{2-68b}$$

dans l'équation (2-67) la quantité dq_{fr} se conserve puisqu'elle n'est qu'une des parties constitutives du travail de détente $p\,dv$.

Les équations (2-23) et (2-63) sont de même nature parce qu'elles expriment toutes deux le premier principe de la thermodynamique. On peut donc égaler leurs seconds membres, ce qui donne

$$p\,dv = d\,(pv) + w\,dw + g\,dh + dl_{tech} + dl_{fr}. \tag{2-69}$$

Cette dernière relation montre que les travaux: $d\,(pv)$ — dépensé pour le déplacement du fluide, $w\,dw$ — pour faire varier son énergie cinétique, $g\,dh$ — pour faire varier son énergie potentielle, dl_{fr} — pour vaincre les forces de frottement, et le travail technique dl_{tech} sont effectués grâce au travail de détente $p\,dv$ du fluide en écoulement. Cela se conçoit facilement: si un gaz se détend lors d'un écoulement (autrement dit, si son volume spécifique v augmente), l'augmentation de v entraîne nécessairement la production d'un travail; la différentielle de ce travail est toujours égale à $p\,dv$.

Puisque

$$d\,(pv) = p\,dv + v\,dp,$$

la relation (2-69) donne toujours, pour n'importe quel écoulement,

$$w\,dw = -v\,dp - g\,dh - dl_{tech} - dl_{fr}. \tag{2-70}$$

Dans le cas où le fluide en écoulement n'effectue aucun travail technique ($dl_{tech} = 0$), on obtient:

$$w\,dw = -v\,dp - g\,dh - dl_{fr}. \tag{2-71}$$

Pour le cas où $dh = 0$, la relation (2-71) donne

$$w\,dw = -v\,dp - dl_{fr}. \tag{2-72}$$

Enfin, pour le cas d'un écoulement sans frottement:

$$w\,dw = -v\,dp. \tag{2-73}$$

Ces relations importantes seront employées au chap. 8.

CHAPITRE 3

DEUXIÈME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

3-1. Cycles. Notion de rendement thermique. Sources de chaleur

On a montré au chap. 2 qu'un gaz qui se détendait produisait un travail contre les forces de pression extérieure. Le travail du gaz pendant la détente de la pression p_1 à la pression p_2 est, en vertu de l'équation (2-5a), égal à:

$$L_{1\text{-}2}^{\text{dét}} = \int_{V_1}^{V_2} p\, dV, \tag{3-1}$$

où V_1 et V_2 sont les volumes du gaz respectivement au début et à la fin de la détente.

Pour pouvoir reproduire la même détente du gaz et obtenir donc de nouveau le travail $L_{1\text{-}2}^{\text{dét}}$, il est nécessaire de faire revenir le gaz à son état de départ qui est caractérisé par les paramètres p_1 et V_1, c'est-à-dire de comprimer le gaz. Dans ce cas, le gaz effectue une transformation fermée (un cycle).

Il va de soi que la compression du gaz suppose une dépense de travail; ce travail est fourni au gaz par une source extérieure quelconque. En vertu de la définition générale, ce travail a pour valeur

$$L_{2\text{-}1}^{\text{com}} = \int_{V_2}^{V_1} p\, dV, \tag{3-2}$$

ou, ce qui revient au même,

$$L_{2\text{-}1}^{\text{com}} = -\int_{V_1}^{V_2} p\, dV. \tag{3-3}$$

La similitude des expressions (3-1) et (3-3) donnant le travail de détente et le travail de compression n'est qu'apparente, parce que le travail dépend du chemin suivi par la transformation du gaz entre les mêmes points *1* et *2*.

Il est clair que la compression du gaz de la pression p_2 jusqu'à la pression p_1 ne doit pas suivre le même chemin que la détente.

Sinon, le travail obtenu lors de la détente du gaz sera égal au travail dépensé pour la compression, et le travail résultant obtenu au moyen de la transformation fermée que nous venons de décrire sera nul. Le travail fourni par le système au cours d'un cycle (nous l'appellerons travail du cycle) sera égal à la différence (à la somme algébrique) du travail de détente et du travail de compression. Il va sans dire que le chemin que suit la compression doit être choisi de manière que le travail de compression soit en valeur absolue inférieur au travail de détente, sinon le travail du cycle sera négatif, autrement dit, à la suite du cycle, il y aura dépense et non pas production de travail; d'ailleurs, nous verrons par la suite que dans certains cas (cycles des installations frigorifiques) on utilise justement des cycles pareils.

Les transformations cycliques produisant du travail sont réalisées dans divers moteurs thermiques. On appelle *moteur thermique* un système à fonctionnement continu décrivant des transformations fermées (ou cycles) au cours desquelles la chaleur est transformée en travail. La substance dont le changement d'état au cours du cycle permet d'obtenir du travail s'appelle *fluide moteur* (fluide auxiliaire ou agent intermédiaire).

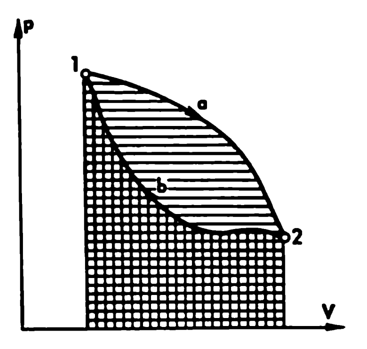


Fig. 3-1.

Le travail du cycle peut être graphiquement interprété d'une manière très commode par un diagramme p-V (fig. 3-1). Si *1-a-2* est une courbe de détente et *2-b-1* une courbe de compression, l'aire sous la courbe *1-a-2* représente le travail de détente, celle sous la courbe *2-b-1*, le travail de compression, tandis que l'aire délimitée par la courbe fermée (courbe du cycle) *1-a-2-b-1* donne le travail du cycle. En vertu de ce diagramme, le travail du cycle sera positif si la courbe de compression du diagramme p-V est située au-dessous de la courbe de détente. En intégrant l'équation différentielle du premier principe de la thermodynamique

$$dQ = dU + dL \tag{3-4}$$

pour un cycle quelconque réalisé par le fluide moteur on obtient:

$$\oint dQ = \oint dU + \oint dL. \tag{3-5}$$

Rappelons que Q est la chaleur fournie au système (ou enlevée au système) par le milieu extérieur et L le travail effectué par le système (ou sur le système). L'énergie interne U étant une fonction d'état et son intégrale prise sur un contour fermé étant donc nulle

(c'est-à-dire qu'après un cycle le fluide moteur revient à son état de départ, et son énergie interne reprend la valeur initiale), on en déduit :

$$\oint dQ = \oint dL. \tag{3-6}$$

En posant

$$L_{cy} = \oint dL$$

et

$$Q_{cy} = \oint dQ,$$

on peut écrire la relation (3-6) sous la forme :

$$Q_{cy} = L_{cy}, \tag{3-7}$$

c'est-à-dire que le travail du cycle L_{cy} est égal à la quantité de chaleur fournie au fluide moteur par le milieu extérieur. En vertu du premier principe de la thermodynamique cette relation montre que le travail produit par le moteur est exactement égal à la quantité de chaleur prise à la source extérieure et cédée au fluide évoluant dans le moteur. Si l'on pouvait construire un moteur capable de produire une quantité de travail supérieure à la quantité de chaleur cédée au fluide moteur par une source extérieure, cela signifierait que le premier principe de la thermodynamique (la loi de la conservation et de la transformation de l'énergie) n'est pas vrai. Il en résulterait qu'on pourrait construire un moteur thermique pouvant fonctionner sans apport de chaleur de la part du milieu extérieur, c'est-à-dire un moteur à mouvement perpétuel. Aussi, le premier principe de la thermodynamique peut-il être énoncé comme suit : le mouvement perpétuel de première espèce * est impossible.

Quant à la chaleur Q_{cy} qui est transformée en travail, il convient de remarquer qu'à de certaines phases du cycle elle est fournie au fluide moteur et à d'autres elle lui est enlevée. Nous verrons plus loin que l'enlèvement d'une certaine quantité de chaleur au fluide moteur à certaines phases du cycle est une condition obligatoire de réalisation du cycle dans chaque moteur thermique.

Si Q_1 est la chaleur fournie au fluide moteur et Q_2 la chaleur qui lui est enlevée pendant le cycle, il est évident que

$$Q_{cy} = Q_1 - Q_2 \tag{3-8}$$

et, en vertu de (3-7), on peut écrire

$$L_{cy} = Q_1 - Q_2. \tag{3-9}$$

* Le moteur à mouvement perpétuel considéré ici est dit moteur perpétuel de première espèce à la différence d'un autre moteur perpétuel dit de seconde espèce qui sera étudié plus loin.

Introduisons une nouvelle notion, à savoir celle de rendement thermique du cycle. On appelle *rendement thermique* d'un cycle le rapport entre le travail du cycle et la quantité de chaleur fournie au fluide moteur pendant ce cycle. En désignant le rendement thermique par η_{th}, on peut écrire d'après cette définition :

$$\eta_{th}=\frac{L_{cy}}{Q_1} \tag{3-10}$$

ou encore

$$\eta_{th}=\frac{Q_1-Q_2}{Q_1}. \tag{3-11}$$

Respectivement, pour 1 kg de fluide moteur :

$$\eta_{th}=\frac{l_{cy}}{q_1} \tag{3-12}$$

ou bien

$$\eta_{th}=\frac{q_1-q_2}{q_1}, \tag{3-13}$$

où l et q sont respectivement le travail et la chaleur rapportés à 1 kg de fluide moteur.

Le rendement thermique d'un cycle caractérise le degré de perfection de ce cycle : plus la valeur de η_{th} est élevée, plus le cycle est perfectionné ; pour la même quantité de chaleur Q_1 fournie au fluide moteur, le travail produit L_{cy} est plus grand dans le cycle dont le rendement thermique η_{th} est plus élevé.

En étudiant les échanges de chaleur dans un cycle, on peut se demander tout naturellement d'où la chaleur Q_1 arrive-t-elle au fluide moteur et où va la chaleur Q_2 qui est enlevée au fluide moteur? Introduisons, à ce propos la notion de source de chaleur. Nous appellerons source chaude un système qui cède la chaleur Q_1 transmise au fluide moteur du cycle et source froide un système qui reçoit la chaleur Q_2 enlevée à ce fluide. Pour bien fixer les idées, nous supposerons que les capacités thermiques des sources chaude et froide sont si grandes que l'emprunt de la chaleur Q_1 à la source chaude et respectivement l'apport de la chaleur Q_2 à la source froide n'affectent aucunement les températures de ces sources.

L'analyse détaillée des lois thermodynamiques qui régissent la production de travail dans les cycles des moteurs thermiques fera l'objet des chapitres suivants (voir chapitres 9 à 13).

Dans le cadre de ce paragraphe nous n'avons considéré que les cycles tels que la courbe de détente du diagramme p-V se situe au-dessus de la courbe de compression, c'est-à-dire les cycles produisant un travail qui est transmis à un consommateur extérieur (fig. 3-2,*a*). Ce sont des cycles directs. Comme nous l'avons vu plus haut, dans un cycle direct une quantité de chaleur Q_1 est empruntée à la source chaude, une quantité de chaleur Q_2 est cédée à la source froide et la différence de ces chaleurs $(Q_1 - Q_2)$ est transformée en travail $L_{cy} = Q_1 - Q_2$.

Si le cycle est tel que la courbe de compression se trouve au-dessus de la courbe de détente (fig. 3-2,*b*), et donc le travail de compression est en grandeur absolue supérieur au travail de détente, sa réalisation nécessiterait un apport de travail de la part d'une source de travail extérieure (il va sans dire que la valeur de ce travail est égale à l'aire comprise entre les courbes de détente et de compression du diagramme p-V, fig. 3-2,*b*). A l'issue d'un tel cycle,

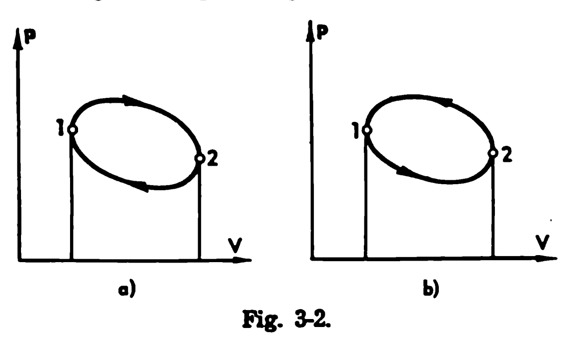


Fig. 3-2.

dit cycle inverse, une quantité de chaleur est prise à la source froide et une quantité de chaleur cédée à la source chaude; si, par analogie avec le cycle direct, Q_2 est la chaleur prise à la source froide et Q_1, la chaleur fournie à la source chaude, il est évident que $Q_1 = Q_2 + L_{cy}$. La chaleur Q_1 transmise à la source chaude dans le cycle inverse est égale à la somme de la chaleur Q_2 prise à la source froide et de la chaleur équivalente au travail L_{cy} fourni au cycle. Ainsi, la réalisation d'un cycle inverse se solde par un refroidissement de la source froide. Le cycle inverse est donc celui d'une machine frigorifique.

3-2. Transformations réversibles et transformations irréversibles

La notion de transformations réversibles et de transformations irréversibles est l'une des plus importantes en thermodynamique.

Une transformation thermodynamique est un ensemble d'états continuellement variables d'un système thermodynamique. On peut imaginer qu'entre deux états quelconques *1* et *2* le système parcourt deux transformations réalisées le long du même chemin: l'une de l'état *1* à l'état *2* et l'autre de l'état *2* à l'état *1*. Ces transformations sont dites respectivement transformation directe et transformation inverse.

On dit que des transformations sont *réversibles* si après leur réalisation dans le sens direct et dans le sens inverse le système thermodynamique revient à son état initial; ainsi deux transformations inverses réversibles n'entraînent aucune modification dans le milieu extérieur.

Considérons, par exemple, deux plans inclinés A et B. Au point 1 du plan A est placée une bille (fig. 3-3). En roulant, cette bille acquiert de l'énergie cinétique aux dépens de son énergie potentielle. Au point 3, la bille possède une certaine énergie cinétique qui lui permet de monter sur le plan B : au cours de cette montée son énergie cinétique décroît, mais, en revanche, son énergie potentielle augmente. Si les frottements et la résistance de l'air sont nuls, alors, en vertu des lois de la mécanique, la bille atteindra sur le plan B un point situé à la même hauteur que le point d'où elle a été lâchée, autrement dit, les points 1

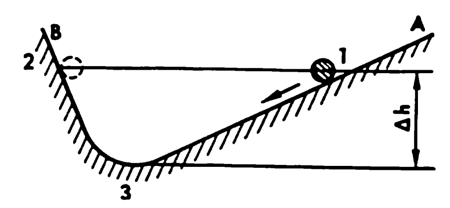


Fig. 3-3.

et 2 sont situés à une même hauteur h. Au point 2 la bille cesse de monter, sa vitesse s'annule et elle redescend puis monte sur le plan A jusqu'au point 1 et ainsi de suite. Dans les conditions convenues précédemment (i.e. si l'on néglige les frottements sur la surface et la résistance de l'air) le phénomène que nous venons de considérer est un phénomène réversible.

Dans le cas de transformations réversibles, la transformation inverse est une sorte d'image par réflexion de la transformation directe : si, par exemple, dans la transformation directe une quantité de chaleur est fournie au système, dans la transformation inverse, la même quantité de chaleur est enlevée au système ; si dans la transformation directe le système effectue un travail sur le milieu extérieur, dans la transformation inverse c'est le milieu extérieur qui effectue sur le système un travail égal en valeur absolue au travail produit pendant la transformation directe. Si au cours de la transformation directe le système subit une détente, dans la transformation inverse il se comprime, etc.

On dit que des transformations sont *irréversibles* si après leur réalisation dans le sens direct et dans le sens inverse le système ne revient pas à son état initial. On a établi expérimentalement que toutes les transformations naturelles spontanées sont irréversibles; les transformations réversibles n'existent pas dans la nature.

Considérons quelques exemples de transformations irréversibles.

Un exemple typique de transformation irréversible qui accompagne de nombreux processus dans la nature est fourni par le phénomène de frottement que nous avons déjà mentionné. Le travail dépensé pour vaincre le frottement est transformé de façon irréversible en chaleur dégagée lors du frottement.

A cause du frottement le travail fourni par le système au cours d'une transformation directe est en valeur absolue inférieur au travail fourni au système par le milieu extérieur pendant la transformation inverse. Cela explique, par exemple, pourquoi dans l'expérience considérée plus haut la bille qui roule d'un

plan incliné vers l'autre atteint chaque fois une hauteur qui diminue progressivement et finit par s'immobiliser au point le plus bas. Il se produit une dépense irréversible d'énergie pour vaincre le frottement ainsi que la résistance du milieu extérieur, et la transformation se déroule spontanément dans un seul sens, vers l'établissement de l'état de repos du système.

Dans une montre remontée, la transformation évolue aussi dans un seul sens : le ressort se détend et les aiguilles se déplacent. Il est évident qu'une montre ne peut se remonter d'elle-même sans apport de travail extérieur.

La détente d'un gaz dans le vide que nous avons étudié au § 2-4 (expérience de Gay-Lussac et Joule) est aussi une transformation irréversible typique; il est évident que le gaz qui, après avoir subi une compression, occupe le volume V_2 au lieu du volume V_1, ne se comprimera pas de lui-même sans un travail extérieur et ne se concentrera pas dans le volume V_1, en libérant le volume V_2.

L'irréversibilité de tous les processus mécaniques est due au frottement. Comme nous l'avons déjà fait remarquer, toute transformation mécanique sans frottement est réversible. Pour pouvoir réaliser cette transformation dans le sens inverse, il suffit d'inverser les signes des vitesses de tous les éléments composant le système.

Le processus de formation de toute solution et de tout mélange est une transformation irréversible. Si l'on mélange de l'alcool et de l'eau, ces constituants ne se sépareront pas d'eux-mêmes.

Le passage d'un courant électrique dans un conducteur s'accompagne de pertes irréversibles: ce sont les pertes par effet Joule pour vaincre la résistance électrique du conducteur qui déterminent la transformation de l'énergie électrique en chaleur. Comme toutes pertes par frottement dans les processus mécaniques, les pertes par effet Joule ne dépendent pas du sens dans lequel le courant électrique traverse le conducteur.

Une autre transformation irréversible très fréquente est le passage de la chaleur d'un corps de température plus élevée à un corps de température moins élevée. L'expérience montre que la chaleur ne passe pas d'elle-même d'un corps froid à un corps chaud sans dépense de travail.

Il est essentiel de remarquer que le degré d'irréversibilité d'une transformation peut être différent. Par exemple, un travail contre les forces de frottement sera dépensé aussi bien dans le cas où un corps poli se déplace sur une surface polie que dans le cas où le corps se déplace sur une surface ébauchée rugueuse, mais la quantité de travail qui se transforme en chaleur de frottement sera dans le deuxième cas plus grande que dans le premier. Plus loin, dans ce chapitre, nous introduirons un critère objectif qui nous permettra d'évaluer le degré d'irréversibilité des transformations réelles.

Chacune des transformations irréversibles que nous venons de considérer peut être réalisée dans le sens inverse, en faisant revenir le système à son état initial; mais pour effectuer une telle transformation inverse, le milieu environnant le système doit subir une transformation compensatrice (avec dépense de chaleur ou de travail).

C'est ainsi que la bille qui roulait sur une surface inclinée, peut atteindre le point *2* même en présence de frottement, mais il faut pour cela lui fournir une quantité de travail égale à la perte d'énergie due au frottement; ce travail doit être fourni par une source extérieure quelconque. Le gaz qui se détend dans l'expérience de Gay-Lussac et Joule peut être chassé dans le récipient *1* à l'aide d'une pompe à vide par exemple, mais pour faire fonctionner cette pompe il est nécessaire de dépenser une certaine quantité de travail. On peut séparer, par rectification, les constituants de la solution aqueuse d'alcool, que nous avons considérée, mais cette opération demandera une certaine quantité de chaleur,

etc. Enfin, on peut transférer de la chaleur d'un corps froid à un corps chaud (moyennant le cycle inverse du moteur thermique que nous avons mentionné plus haut et qui est utilisé dans les machines frigorifiques), mais une telle transformation n'est possible qu'à condition de dépenser une certaine quantité de travail.

Il est essentiel de souligner, dans ce cas, qu'une transformation irréversible ne peut pas être rendue complètement réversible (dans toutes les parties constitutives) parce que le retour du système à son état initial entraîne des modifications irréversibles dans le milieu ambiant.

Il convient de remarquer aussi que toute transformation spontanée (et donc irréversible), dont un système est le siège, durera tant que ce système n'arrivera pas à un état d'équilibre.

L'expérience nous montre qu'après être arrivé à un état d'équilibre, le système y reste, c'est-à-dire qu'il est incapable d'un changement d'état * spontané, ce qui correspond à la proposition énoncée précédemment qui stipule que toute transformation spontanée est irréversible.

Il importe de comprendre clairement qu'un système peut atteindre un état d'équilibre après avoir subi des transformations aussi bien réversibles qu'irréversibles.

De ce qui précède il n'est pas difficile de tirer la conclusion suivante : *le système peut produire du travail tant qu'il n'est pas arrivé à un état d'équilibre*. En effet, comme nous l'avons vu plus haut, un moteur thermique ne peut produire du travail que lorsqu'il y a deux sources de chaleur au minimum : une source chaude et une source froide. Si les températures de la source chaude et de la source froide deviennent égales l'une à l'autre, autrement dit, si le système comportant une source chaude, un fluide moteur et une source froide atteint l'état d'équilibre thermique, le transfert de chaleur cessera et aucun travail ne sera plus produit.

Tous les exemples considérés montrent qu'un système en déséquilibre présente une différence entre les grandeurs caractéristiques : soit une différence de température dans les différentes parties du système, soit une différence de potentiel électrique, etc.

Nous avons déjà mentionné que le degré d'irréversibilité d'une transformation irréversible pouvait être différent. En principe, on peut imaginer un degré d'irréversibilité si petit que la transformation sera réalisée d'une façon pratiquement réversible. A ce propos il est utile de reprendre la notion de transformations équilibrées (quasi statiques) et de transformations déséquilibrées.

Toute transformation déséquilibrée devient une transformation équilibrée si sa vitesse tend vers zéro. En même temps, toute transformation déséquilibrée est une transformation irréversible et toute transformation équilibrée est une transformation réversible. Autre-

* Il s'agit évidemment d'un changement d'état macroscopique et non des fluctuations microscopiques des grandeurs thermodynamiques (voir pour plus de détails par. 3-9).

ment dit, l'irréversibilité des transformations réelles tient à leur déséquilibre. En effet, une évolution infiniment lente (quasi statique) d'une transformation a pour résultat que cette transformation devient réversible. Si la vitesse d'une transformation est infiniment lente, le fluide moteur passe par une suite continue d'états d'équilibre qui peuvent être reproduits lors de la transformation inverse. Les transformations déséquilibrées dues à une vitesse finie d'évolution passent par des états de déséquilibre du fluide moteur qui ne peuvent pas être reproduits lors de la transformation inverse. Ainsi, par exemple, lorsqu'un piston se déplace à une vitesse finie, la pression dans les couches du gaz se trouvant dans son voisinage immédiat est plus faible lors de la détente et plus grande lors de la compression que la pression moyenne dans la masse du gaz. Cette transformation est caractérisée par une irréversibilité interne. La réversibilité interne est déterminée par la constance des paramètres dans toute la masse du fluide moteur alors que la réversibilité externe est due à une différence de température infiniment petite entre le fluide moteur et la source de chaleur, différence qui rend possible l'inversion du sens du flux de chaleur pendant la transformation inverse.

Nous avons souligné à maintes reprises que la chaleur ne passait d'un corps à un autre que si les températures de ces corps sont différentes. Ainsi, le transfert de chaleur est en principe une transformation déséquilibrée et donc irréversible. Si les températures des corps ne diffèrent l'une de l'autre que d'une valeur infiniment petite, le degré d'irréversibilité est aussi infiniment petit, si bien que le processus irréversible du transfert de chaleur approche au maximum une transformation réversible. Remarquons que si la différence entre les températures des corps est infiniment petite, la vitesse de l'échange de chaleur entre ces corps sera aussi infiniment petite.

Bien que les transformations réversibles soient pratiquement irréalisables, leur notion s'avère bien utile. D'abord parce que dans certains cas les transformations réelles peuvent approcher des transformations réversibles et ensuite parce qu'il est plus commode de considérer le degré d'irréversibilité d'une transformation réelle par rapport à une transformation réversible imaginaire.

3-3. Enoncés du deuxième principe de la thermodynamique

Ainsi que nous l'avons vu, le premier principe de la thermodynamique met en évidence des correspondances quantitatives valables pour les transformations de l'énergie. Quant au deuxième principe, il caractérise ces transformations qualitativement. Le premier principe fournit tout le nécessaire pour établir le bilan énergétique d'une transformation. Cependant, il ne donne aucune indication quant à la possibilité de réalisation de cette transformation. Cependant les transformations ne sont pas toutes réalisables en pratique.

Il est à remarquer que tout comme le premier principe, le deuxième principe de la thermodynamique est énoncé à la base de l'expérience. Sous sa forme la plus générale,le deuxième principe de la thermodynamique peut être énoncé comme suit : *toute transformation réelle spontanée est une transformation irréversible*. Cette proposition assez évidente a été déjà discutée au paragraphe précédent. Tous les autres énoncés du deuxième principe sont des cas particuliers de cet énoncé général.

R. Clausius a donné en 1850 l'énoncé suivant du deuxième principe de la thermodynamique : *on ne peut sans dépense de travail, faire passer de la chaleur d'un corps froid sur un corps chaud.*

W. Thomson (lord Kelvin) a proposé en 1851 l'énoncé suivant : *on ne peut, à l'aide d'un agent matériel inanimé, obtenir, d'une masse quelconque de substance, un travail mécanique par refroidissement de cette masse au-dessous de la température du corps extérieur le plus froid.*

M. Planck a proposé l'énoncé suivant : *il est impossible de construire une machine à fonctionnement périodique dont toute l'action serait ramenée à la montée d'un poids et au refroidissement d'une source de chaleur*. Par machine à fonctionnement périodique on doit entendre un moteur qui transforme de façon continue (dans une transformation cyclique) la chaleur en travail. En effet, si l'on pouvait réaliser un moteur thermique qui prendrait de la chaleur à une source quelconque et la transformerait continuellement (par cycles) en travail, cela contredirait la proposition énoncée précédemment, savoir que le système ne peut produire du travail que lorsqu'il est hors d'équilibre (notamment, dans le cas du moteur thermique, lorsque le système présente une différence entre les températures des sources chaude et froide).

Si les restrictions imposées par le deuxième principe de la thermodynamique n'existaient pas, cela signifierait qu'il serait possible de construire un moteur thermique alimenté par une seule source de chaleur. Un tel moteur fonctionnerait grâce au refroidissement de l'eau dans l'océan, par exemple. Ce processus continuerait tant que toute l'énergie interne de l'océan ne se sera pas transformée en travail. Une telle machine qui fonctionnerait sans différence de température a été appelée par W. Ostwald moteur à mouvement perpétuel de seconde espèce (à la différence du moteur perpétuel de première espèce qui fonctionne malgré la loi de la conservation de l'énergie). Vu ce qui vient d'être dit, l'énoncé du deuxième principe de la thermodynamique proposé par Planck peut être modifié comme suit : *le mouvement perpétuel de seconde espèce est impossible*. Il est à remarquer que le mouvement perpétuel de seconde espèce ne contredit pas le premier principe de la thermodynamique, en effet, le moteur perpétuel de seconde espèce ne produirait pas du travail à partir de rien, mais aux dépens de l'énergie interne d'une source de chaleur.

Il convient de signaler une particularité importante des transformations thermiques. Le travail mécanique, le travail électrique, le

travail des forces magnétiques, etc., peuvent être transformés entièrement en chaleur. Quant à la chaleur, elle ne peut que partiellement être transformée en travail mécanique ou en une autre forme de travail pendant des processus périodiques: le reste doit être nécessairement transmis à la source froide.

3-4. Cycle de Carnot. Théorème de Carnot

En 1824, l'ingénieur français S. Carnot publiait un travail qui allait servir de base à la théorie des moteurs thermiques. Dans ce travail, Carnot a étudié le cycle d'un moteur thermique (appelé cycle de Carnot) qui a une importance toute particulière pour la thermodynamique.

Le cycle de Carnot est décrit par le fluide moteur entre deux sources de chaleur : une source chaude et une source froide (fig. 3-4).

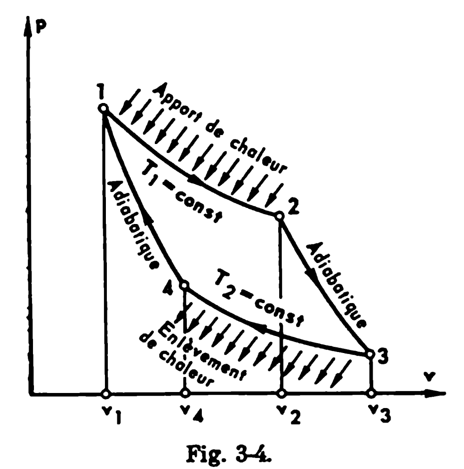


Fig. 3-4.

Le fluide moteur, caractérisé au point initial *1* du cycle par la température T_1, le volume spécifique v_1 et la pression p_1, reçoit une quantité de chaleur de la source chaude dont la température (que nous désignerons par $T_{s.ch}$) est supérieure à celle du fluide. Le fluide moteur (le gaz) se détend en produisant un travail (en déplaçant, par exemple, un piston dans un cylindre). Cet apport de chaleur au fluide moteur peut être imaginé comme ayant lieu à température constante du gaz (plus exactement la baisse de température du gaz à cause de sa détente est compensée par un apport de chaleur de l'extérieur). En d'autres termes, on fait subir au fluide moteur une transformation isotherme pour $T_1 =$ const. Dès que le gaz se détend jusqu'à un certain état (le point *2*), l'apport de chaleur cesse, si bien que la détente ultérieure du gaz se produit sans apport de chaleur, c'est-à-dire de façon adiabatique. Au cours de la détente adiabatique, la température du gaz diminue parce qu'il ne reçoit aucune énergie de l'extérieur et, par conséquent, le travail n'est produit qu'aux dépens d'une diminution de son énergie interne *.

---

* Pour un gaz parfait, par exemple, tel que $du = c_v dT$, il découle de l'équation du premier principe de la thermodynamique $dq = du + p\,dv$, lorsqu'il n'y a aucun échange de chaleur avec l'extérieur ($dq = 0$), que $dT = -p\,dv/c_v$. On voit donc que la température du gaz diminue pendant une détente adiabati-

Dès que le gaz atteint un état *3* (désignons par T_2 la température du gaz dans cet état), sa détente produisant du travail cesse et le fluide moteur commence à revenir à son état de départ. Grâce au travail emprunté à une source extérieure quelconque, le gaz se comprime et, au cours de cette compression, dégage une certaine quantité de chaleur. Cette chaleur est transmise à la source froide dont la température $T_{s.fr.} < T_2$. Ce transfert de chaleur du fluide moteur à la source froide est tel que la température du gaz au cours de la compression reste constante, autrement dit, la compression s'effectue suivant l'isotherme T_2 = const. Dès que le gaz atteint un état *4*, représenté par un point situé sur la même adiabatique que celle qui porte le point initial *1* du cycle, l'enlèvement de chaleur cesse. Le gaz continue de se comprimer suivant l'adiabatique jusqu'à l'instant où il revient à l'état représenté par le point *1*. On voit donc que le cycle de Carnot se compose de deux isothermes et de deux adiabatiques. Le travail produit par le gaz lors de sa détente est représenté dans le diagramme *p-v* par l'aire située au-dessous de la ligne *1-2-3*; le travail dépensé pour comprimer le gaz s'exprime par l'aire au-dessous de la ligne *3-4-1*; le travail utile fourni à l'appareil récepteur extérieur pendant le cycle se mesure par l'aire *1-2-3-4-1*.

Rappelons que la quantité de chaleur fournie au fluide moteur par la source chaude est désignée par Q_1 et la quantité de chaleur cédée par le fluide moteur à la source froide, par Q_2.

Etant donné que l'apport de chaleur au fluide moteur du côté de la source chaude a lieu pendant la transformation *1-2* pour une différence de température finie $T_{s.ch.} - T_1$, et l'apport de chaleur à la source froide du côté du fluide moteur s'effectue pendant la transformation *3-4* aussi pour une différence de température finie $T_2 - T_{s.fr.}$, il est évident que les transformations *1-2* et *3-4* sont des transformations irréversibles. Comme nous l'avons déjà souligné, l'irréversibilité des transformations peut être réduite presque jusqu'à zéro si la différence entre la température du fluide moteur et celle de la source de chaleur est rendue infiniment petite:

$$T_1 = T_{s.ch.} - dT; \tag{3-14}$$

$$T_2 = T_{s.fr.} + dT. \tag{3-15}$$

Ainsi, dans la transformation isotherme *1-2*, la température du gaz doit être d'une quantité infiniment petite dT inférieure à celle de la source chaude et, dans la transformation isotherme *3-4* d'une quantité infiniment petite dT supérieure à celle de la source froide.

Si ces conditions sont réalisées et que la détente du gaz dans la transformation *2-3* de même que sa compression dans la transformation *4-1* s'effectuent sans frottement, le cycle considéré devient

---

que et augmente au cours d'une compression adiabatique. Les transformations adiabatiques seront étudiées d'une manière détaillée dans le par. 7-4. Au chap. 7 il sera montré que dans un diagramme *p-v*, par exemple, une adiabatique a toujours une pente plus grande que celle d'une isotherme.

réversible. En effet, envisageons un cycle de Carnot décrit par le même fluide moteur et entre les mêmes sources de chaleur, mais en sens inverse (fig. 3-5). Le gaz comprimé, dont l'état est représenté dans le diagramme *p-v* par le point *1*, se détend suivant l'adiabatique *1-4* en effectuant un travail (en déplaçant un piston). Sa température diminue au cours de sa détente adiabatique.

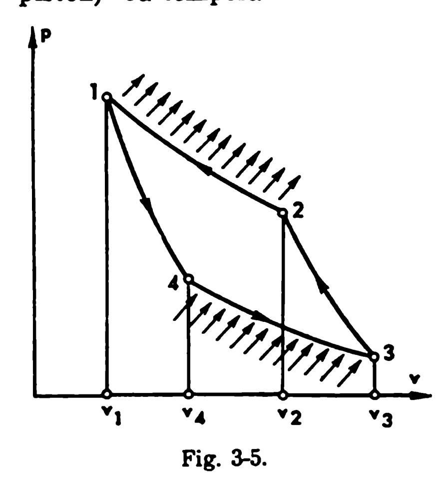


Fig. 3-5.

Dès qu'il atteint le point *4* en lequel sa température (désignons-la par T_{II}) ne diffère que d'une valeur infiniment petite dT de celle de la source froide

$$T_{II} = T_{s.fr.} - dT, \quad (3\text{-}16)$$

la transformation adiabatique s'arrête. Puis le gaz commence à se détendre suivant l'isotherme *4-3* (T_{II} = const) en empruntant de la chaleur à la source froide. Ensuite, grâce au travail fourni par une machine extérieure quelconque, le gaz est adiabatiquement comprimé jusqu'à un état représenté par le point *2*. Au cours de la compression adiabatique la température du gaz s'élève. L'état *2* est choisi de telle manière que la température correspondante du gaz (désignons-la par T_I) soit d'une quantité infiniment petite supérieure à celle de la source chaude

$$T_I = T_{s.ch.} + dT. \quad (3\text{-}17)$$

Le gaz est ensuite comprimé suivant l'isotherme T_I = const et la chaleur qu'il dégage est transférée à la source chaude, ce qui entraîne un retour du gaz à son état initial *1*. La comparaison des égalités (3-14) et (3-15) avec les égalités (3-16) et (3-17) montre que $T_1 = T_I$ et $T_2 = T_{II}$ à une quantité infiniment petite près. Cela signifie que dans un cycle de Carnot inverse l'état du fluide moteur se modifie dans le même intervalle de température que celui d'un cycle de Carnot direct. Le travail produit par le gaz lors de sa détente est représenté par l'aire située sous la courbe *1-4-3*, le travail dépensé pour la compression, par l'aire sous la courbe *3-2-1* et, par conséquent, la différence de ces travaux est donnée par l'aire *1-4-3-2-1*. Désignons cette différence des travaux par $-L_{cy}$; le signe moins indique que le travail est fourni par une source extérieure. A l'issue du cycle inverse, que nous venons de considérer, une quantité de chaleur Q_2 est empruntée à la source froide et transférée à la source chaude. La source chaude reçoit elle aussi une chaleur équivalente au travail L_{cy} fourni de l'extérieur. Ainsi, la source chaude reçoit

au total la chaleur $Q_1 = Q_2 + L_{cy}$. Puisque, comme il a été montré plus haut, $T_1 = T_I$ et $T_2 = T_{II}$, la source froide fournit dans le cycle inverse la même quantité de chaleur Q_2 qu'elle n'en reçoit dans le cycle direct; respectivement, la source chaude reçoit dans le cycle inverse la même quantité de chaleur Q_1 que celle qu'elle fournit au cours du cycle direct. On voit donc que le travail dépensé par une source extérieure pour la réalisation du cycle inverse est rigoureusement égal au travail fourni au consommateur extérieur dans le cycle direct.

Nous avons donc réalisé un cycle de Carnot inverse en suivant exactement le chemin du cycle direct, c'est-à-dire d'une manière réversible.

Cette réversibilité du cycle a été obtenue grâce à l'égalité (à une quantité infiniment petite près) des températures de la source chaude et du fluide moteur dans la transformation isotherme entre les points *1* et *2* et de l'égalité des températures de la source froide et du fluide moteur dans la transformation isotherme entre les points *3* et *4*. Si la différence de température entre la source de chaleur et le fluide moteur était finie, le cycle serait irréversible.

Dans le cycle réversible, la chaleur Q_2 est transmise réversiblement de la source chaude à la source froide. Ainsi, le cycle réversible peut être considéré comme un procédé de transport de chaleur réversible depuis un corps plus chauffé (source chaude) sur un corps moins chauffé (source froide) et inversement. Dans le cas du cycle irréversible, le transfert de la chaleur Q_2 de la source chaude à la source froide s'effectue d'une manière irréversible. Le degré d'irréversibilité du transfert de chaleur de la source chaude à la source froide est d'autant plus grand que la différence des températures entre la source chaude et le fluide moteur d'une part et le fluide moteur et la source froide d'autre part est plus élevée. Il est évident que le plus grand degré d'irréversibilité correspond à un passage de chaleur de la source chaude à la source froide sans production de travail. Considérons à ce propos le rendement thermique d'un cycle de Carnot. D'après la définition donnée plus haut, le rendement thermique de n'importe quel cycle s'exprime par la relation :

$$\eta_{th} = \frac{q_1 - q_2}{q_1}.$$

Supposons que le fluide moteur est un gaz parfait de chaleur spécifique constante. Puisque l'énergie interne u d'un gaz parfait ne dépend que de la température, on a

$$du = c_v dT.$$

Compte tenu de cette relation, l'équation du premier principe de la thermodynamique peut s'écrire pour ce gaz parfait sous la forme

$$dq = c_v dT + p\, dv, \qquad (3\text{-}18)$$

d'où, pour une transformation isotherme (T = const, c'est-à-dire $dt = 0$), on obtient

$$dq = p\,dv. \tag{3-19}$$

Comme la pression d'un gaz parfait d'après l'équation de Clapeyron est

$$p = \frac{RT}{v},$$

l'équation (3-19) peut s'écrire sous la forme

$$dq = \frac{RT}{v}\,dv, \tag{3-20}$$

d'où

$$q_{\text{I-II}} = RT \ln \frac{v_{\text{II}}}{v_{\text{I}}}, \tag{3-21}$$

où les indices I et II signifient que les grandeurs correspondantes se rapportent respectivement aux points initial et final de la transformation. Si au cours d'une transformation isotherme le gaz parfait se détend, c'est-à-dire si $v_{\text{II}} > v_{\text{I}}$, on voit d'après (3-21) que $q_{\text{I-II}} > 0$: de la chaleur doit être fournie au gaz pour que sa température reste constante au cours de la détente. Si le gaz subit une compression, c'est-à-dire si $v_{\text{II}} < v_{\text{I}}$, on a $q_{\text{I-II}} < 0$.

De l'équation du premier principe de la thermodynamique pour le gaz parfait (3-18), il découle que dans une transformation adiabatique ($dq = 0$)

$$p\,dv = -c_v dT. \tag{3-22}$$

En divisant membre à membre cette équation par l'équation de Clapeyron

$$pv = RT,$$

il vient

$$\frac{dv}{v} = -\frac{c_v}{R}\frac{dT}{T}. \tag{3-23}$$

Puisque [cf. (2-54)]

$$R = c_p - c_v,$$

on obtient

$$(k-1)\frac{dv}{v} = -\frac{dT}{T}, \tag{3-24}$$

où k est le rapport des chaleurs spécifiques c_p et c_v.

Puisque nous considérons un gaz parfait dont la chaleur spécifique ne dépend pas de la température, la valeur de k sera constante, i.e. indépendante de la température. Vu cette circonstance, l'intégration de l'équation (3.24) donne

$$\left(\frac{v_{\text{II}}}{v_{\text{I}}}\right)^{k-1} = \frac{T_{\text{I}}}{T_{\text{II}}}. \tag{3-25}$$

Utilisons les relations obtenues pour calculer le rendement thermique d'un cycle de Carnot.

Appliquées aux transformations isothermes dans le cycle de Carnot considéré, les expressions donnant q_1 et q_2 peuvent s'écrire, compte tenu de (3-21), sous la forme:

$$q_1 = RT_1 \ln \frac{v_2}{v_1}; \tag{3-26}$$

$$q_2 = RT_2 \ln \frac{v_3}{v_4}. \tag{3-27}$$

En portant ces relations dans l'équation exprimant le rendement thermique du cycle, on obtient

$$\eta_{th} = \frac{T_1 \ln \frac{v_2}{v_1} - T_2 \ln \frac{v_3}{v_4}}{T_1 \ln \frac{v_2}{v_1}}. \tag{3-28}$$

Les transformations adiabatiques *2-3* et *4-1* étant réalisées dans le cycle de Carnot entre les mêmes températures T_1 et T_2, on peut écrire pour chacune de ces adiabatiques, conformément à (3-25):

$$\left(\frac{v_3}{v_2}\right)^{k-1} = \frac{T_2}{T_1} \tag{3-29}$$

et

$$\left(\frac{v_4}{v_1}\right)^{k-1} = \frac{T_2}{T_1}, \tag{3-30}$$

et, par conséquent,

$$\frac{v_3}{v_2} = \frac{v_4}{v_1}. \tag{3-31}$$

Nous obtenons ainsi une relation exprimant le rendement thermique d'un cycle de Carnot:

$$\eta_{th} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \tag{3-32}$$

La relation (3-32) montre que la valeur de η_{th} dépend des températures T_1 et T_2. La valeur du rendement thermique η_{th} est d'autant plus élevée que la différence entre les températures T_1 et T_2 est plus grande. Le rendement thermique d'un cycle de Carnot égale l'unité dans deux cas pratiquement irréalisables: soit lorsque $T_1 = \infty$, soit lorsque $T_2 = 0$.

Comparons maintenant les valeurs des rendements thermiques de deux cycles de Carnot, l'un réversible, l'autre irréversible, pour un gaz parfait évoluant entre les mêmes sources de chaleur ayant les températures $T_{s.ch.}$ et $T_{s.fr.}$. De ce qui précède il découle immédiatement que pour calculer le rendement η_{th} du cycle de Carnot réversible, nous devons remplacer dans l'équation (3-32) les grandeurs T_1

et T_2 par les valeurs correspondantes de $T_{s.ch.}$ et $T_{s.fr.}$ (à une quantité infiniment petite près):

$$\eta_{th}^{cy.C.r.} = \frac{T_{s.ch.} - T_{s.fr.}}{T_{s.ch.}}, \qquad (3\text{-}33)$$

où $\eta_{th}^{cy.C.r.}$ est le rendement thermique du cycle de Carnot réversible.

Pour le cycle irréversible, les différences entre les températures des sources de chaleur et celle du fluide moteur ont une valeur finie:

$$T_1 = T_{s.ch.} - \Delta T_1 \qquad (3\text{-}34)$$

et

$$T_2 = T_{s.fr.} + \Delta T_2. \qquad (3\text{-}35)$$

Dans ce cas, l'intervalle de température de travail du cycle devient plus étroit puisque $T_1 < T_{s.ch.}$, $T_2 > T_{s.fr.}$ (fig. 3-6).

Fig. 3-6.

Compte tenu de ces relations, on déduit de (3-33):

$$\eta_{th}^{cy.C.i.} = \frac{T_{s.ch.} - T_{s.fr.} - (\Delta T_1 + \Delta T_2)}{T_{s.ch.} - \Delta T_1}, \qquad (3\text{-}36)$$

où $\eta_{th}^{cy.C.i.}$ est le rendement thermique du cycle de Carnot irréversible.

La comparaison des équations (3-36) et (3-33) montre que

$$\eta_{th}^{cy.C.i.} < \eta_{th}^{cy.C.r.}, \qquad (3\text{-}37)$$

c'est-à-dire que le rendement thermique d'un cycle de Carnot irréversible est toujours inférieur au rendement thermique d'un cycle de Carnot réversible. Remarquons que nous avons obtenu cette conclusion seulement pour un cycle de Carnot parcouru par un gaz parfait ayant une chaleur spécifique constante.

Il convient de souligner que l'inégalité (3-37) a été établie en tenant compte de la seule irréversibilité extérieure du cycle, c'est-à-dire de la différence de température finie entre le fluide moteur et la source de chaleur. Or, en réalité, les cycles comportent d'autres facteurs qui sont la cause de l'irréversibilité intérieure de ces cycles: les phénomènes de frottement, l'absence d'équilibre mécanique des organes du moteur, etc. Toutes ces circonstances entraînent une diminution complémentaire du travail utile $(q_1 - q_2)$ du cycle et, par conséquent, une baisse du rendement thermique du cycle.

Il n'y a pas que les cycles de Carnot qui sont réversibles, tout autre cycle peut l'être (fig. 3-7) *. Cependant, la condition qui en

* Les divers cycles des machines thermiques et frigorifiques sont étudiés aux chap. 9 à 13.

détermine la réversibilité est la même que pour un cycle de Carnot, à savoir une différence infiniment petite entre la température du fluide moteur et celle de la source de chaleur au cours de l'échange de chaleur entre eux. Dans ces conditions, il faut insister sur le fait que si l'apport et l'enlèvement de chaleur ne se font pas suivant une isotherme et, par conséquent, la température du fluide moteur varie sans cesse au cours de l'échange de chaleur, la situation se complique : même si au point initial de la transformation la température du fluide moteur ne diffère de celle de la source de chaleur que d'une quantité infiniment petite, cette différence pourra atteindre une valeur finie à la fin du cycle puisque la température du fluide moteur

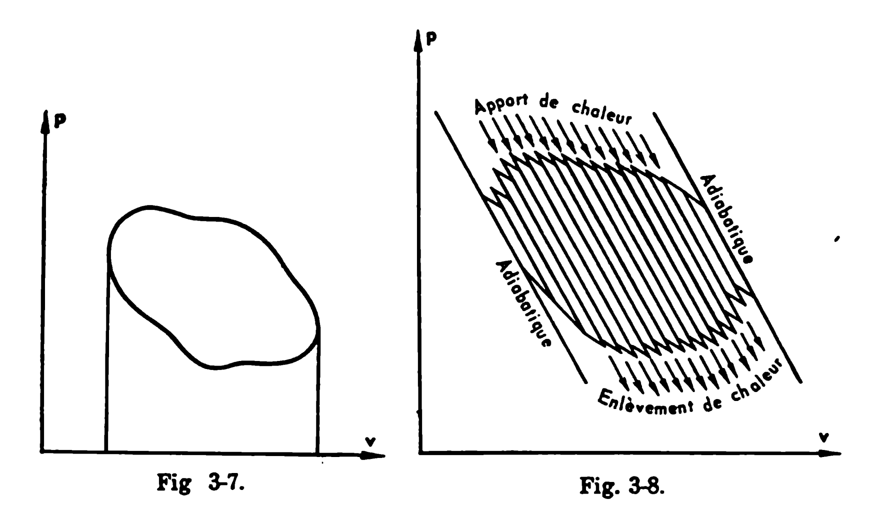


Fig 3-7.

Fig. 3-8.

varie au cours du cycle de sorte que le processus d'échange de chaleur deviendra lui-même irréversible. Pour pouvoir surmonter cette difficulté, on introduit la notion de nombre infiniment grand de sources de chaleur.

La fig. 3-8 illustre ce que nous venons de dire. Tout cycle réversible de configuration quelconque peut être représenté comme un ensemble de cycles de Carnot élémentaires composés chacun de deux adiabatiques et de deux isothermes. L'apport et l'enlèvement de chaleur dans chacun de ces cycles élémentaires ne sont réalisés que suivant des isothermes. Comme nous l'avons déjà dit, il est nécessaire d'avoir pour cela un nombre infiniment grand de sources de chaleur et un nombre infiniment grand de cycles élémentaires. L'ensemble des cycles de Carnot élémentaires est parfaitement équivalent à un cycle réversible primitif quelconque. En effet, puisque les adiabatiques de compression et de détente de chaque cycle de Carnot élémentaire sont disposées à une distance infiniment petite l'une de l'autre, les phénomènes d'échange de chaleur peuvent être considérés comme étant isothermes ; chaque adiabatique, à l'ex-

clusion des deux extrêmes, étant parcourue deux fois et en sens inverse, le travail total du cycle, lorsqu'il est remplacé par des cycles de Carnot élémentaires, reste inchangé.

Du point de vue du nombre de sources de chaleur, un cycle de Carnot réversible est plus économique que tout autre cycle réversible, puisqu'il n'exige pour être réalisé que deux sources de chaleur, l'apport de chaleur au fluide moteur depuis la source chaude ainsi que le transfert de chaleur du fluide moteur à la source froide s'effectuant suivant des isothermes.

Passons maintenant à la démonstration d'une proposition importante connue sous le nom de théorème de Carnot *: *le rendement thermique d'un cycle réversible réalisé entre deux sources de chaleur ne dépend pas des propriétés du fluide moteur.*

Pour démontrer ce théorème raisonnons par l'absurde. Soit un cycle réversible d'un moteur thermique, réalisé entre deux sources de chaleur à l'aide d'un fluide moteur quelconque; désignons par η'_{th} le rendement thermique de ce cycle. Soit, d'autre part, un cycle réversible d'un autre moteur thermique réalisé entre les mêmes sources de chaleur à l'aide d'un autre fluide moteur; supposons que le rendement thermique du cycle du second moteur (désignons-le par η''_{th}) diffère du rendement thermique du cycle du premier moteur et, pour fixer les idées, admettons que

$$\eta''_{th} > \eta'_{th}. \tag{3-38}$$

Convenons d'affecter de l'indice ′ toutes les grandeurs se rapportant au premier moteur et de l'indice ″ toutes les grandeurs relatives au deuxième moteur.

Supposons de même que le deuxième moteur effectue un cycle direct, c'est-à-dire produit un travail L''_{cy} grâce à la chaleur Q''_1 prise à la source chaude et à la chaleur Q''_2 cédée à la source froide. En même temps et entre les mêmes sources de chaleur, le premier moteur décrit un cycle inverse, c'est-à-dire grâce à l'apport de chaleur depuis une source de travail extérieur L'_{cy} la chaleur Q'_2 est prise à la source froide et la chaleur $Q'_1 = L'_{cy} + Q'_2$ transmise à la source chaude. Le schéma de ces cycles réalisés entre les mêmes sources de chaleur est donné à la fig. 3-9. Si l'on connaît la masse du fluide moteur participant au cycle de l'un de ces moteurs, on peut toujours choisir la masse du fluide moteur dans le deuxième moteur de manière que Q'_1 soit égal à Q''_1. Il est clair que le rendement thermique ne

* Ce théorème a été énoncé et démontré par S. Carnot dans son ouvrage « Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance » publié en 1824 (c'est-à-dire avant que le principe de l'équivalence entre chaleur et travail n'ait été énoncé et universellement adopté). Dans cet ouvrage, Carnot a basé tous ses raisonnements sur la théorie du calorique qui était dominante à cette époque-là. Pourtant cette circonstance n'affecte nullement la généralité des résultats obtenus par Carnot.

dépend aucunement de la masse de fluide moteur participant au cycle : il sera le même aussi bien pour le cycle qui met en jeu 1 kg de fluide moteur que pour celui qui en met 1000 kg.

Le travail fourni de l'extérieur au fluide moteur dans le cycle du premier moteur sera, d'après la relation (3-10) :

$$L'_{cy} = \eta'_{th} Q'_1, \tag{3-39}$$

et le travail produit pendant le cycle par le deuxième moteur a pour expression

$$L''_{cy} = \eta''_{th} Q''_1. \tag{3-39a}$$

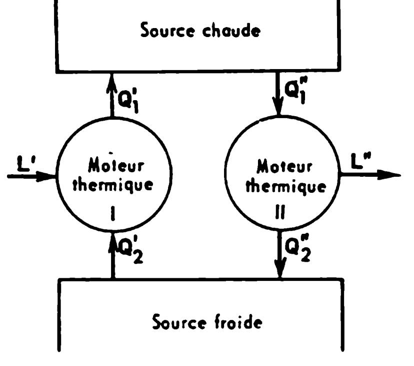


Fig. 3-9.

Puisque, par hypothèse,

$$\eta''_{cy} > \eta'_{th},$$
$$Q''_1 = Q'_1,$$

on a donc

$$L''_{cy} > L'_{cy}$$

ou bien

$$L''_{cy} - L'_{cy} = \Delta L, \tag{3-40}$$

où ΔL désigne la quantité dont le travail obtenu dans le cycle du deuxième moteur est supérieur au travail apporté dans le cycle du premier moteur de l'extérieur.

La comparaison des relations exprimant les rendements thermiques des cycles du premier et du deuxième moteur

$$\eta'_{th} = \frac{Q'_1 - Q'_2}{Q'_1} \tag{3-41}$$

et

$$\eta''_{th} = \frac{Q''_1 - Q''_2}{Q''_1} \tag{3-41a}$$

donne, compte tenu de l'inégalité (3-38) :

$$\frac{Q''_1 - Q''_2}{Q''_1} > \frac{Q'_1 - Q'_2}{Q'_1}. \tag{3-42}$$

Puisque

$$Q''_1 = Q'_1,$$

on déduit de (3-42)

$$Q''_1 - Q''_2 > Q'_1 - Q'_2$$

et finalement

$$Q'_2 > Q''_2. \tag{3-43}$$

La chaleur empruntée à la source froide dans le cycle inverse est donc supérieure à la chaleur fournie à la source froide dans le cycle

direct. En ce qui concerne la source chaude, étant donné que

$$Q_1'' = Q_1',$$

la quantité d'énergie emmagasinée dans la source chaude ne varie pas. Ainsi, nous pouvons conclure qu'au terme des deux cycles réversibles considérés, un cycle direct et un cycle inverse, une quantité de chaleur ($\Delta Q = Q_2' - Q_2''$) est empruntée à la source froide et un travail ($\Delta L = L_{cy}'' - L_{cy}'$) équivalent à cette quantité de chaleur * est produit, alors que l'état thermique de la source chaude ne subit aucune modification.

Cette conclusion est en contradiction évidente avec l'énoncé du deuxième principe de la thermodynamique donné par Planck. Cela signifie qu'est fausse la prémisse initiale disant que les valeurs des rendements thermiques des cycles réversibles utilisant des fluides moteurs différents, mais réalisés entre deux mêmes sources de chaleur, sont différentes. Ainsi le théorème de Carnot est démontré.

Ce théorème est valable pour les cycles réversibles réalisés entre deux sources de chaleur.

La conclusion démontrant le caractère faux de la prémisse sur l'inégalité des valeurs de η_{th} pour deux cycles considérés peut être obtenue aussi par un autre procédé.

En effet, choisissons les masses du fluide moteur dans le premier et le deuxième moteur de façon que la quantité de travail produit par le deuxième moteur dans le cycle direct soit égale à la quantité de travail absorbé par le premier moteur décrivant le cycle inverse :

$$L_{cy}' = L_{cy}'', \tag{3-44}$$

ou, ce qui revient au même,

$$Q_1' - Q_2' = Q_1'' - Q_2''. \tag{3-44a}$$

S'il en est ainsi, il est évident que le premier moteur peut obtenir le travail nécessaire pour la réalisation du cycle inverse non d'une source de travail extérieure, mais directement du deuxième moteur qui produit exactement la même quantité de travail que celle dépensée par le premier moteur.

Puisque, d'après (3-41), on a :

$$\eta_{th}' = \frac{Q_1' - Q_2'}{Q_1'} = \frac{L_{cy}'}{Q_1'}$$

et, d'après (3-41a),

$$\eta_{th}'' = \frac{Q_1'' - Q_2''}{Q_1''} = \frac{L_{cy}''}{Q_1''},$$

---

* Puisque $L_{cy}' = Q_1' - Q_2'$ et $L_{cy}'' = Q_1'' - Q_2''$, il découle de (3-40) que $\Delta L = (Q_1'' - Q_1') - (Q_2'' - Q_2')$. Vu que $Q_1'' = Q_1'$, on obtient $\Delta L = Q_2' - Q_2''$, c'est-à-dire en effet $\Delta L = \Delta Q$.

on obtient de (3-38), compte tenu de (3-44):

$$Q_1'' < Q_1', \tag{3-45}$$

c'est-à-dire que la source chaude reçoit dans le cycle inverse une quantité de chaleur plus grande que celle qu'elle cède dans le cycle direct:

$$\Delta Q_1 = Q_1' - Q_1''. \tag{3-46}$$

Compte tenu de cette inégalité, il découle de (3-44a) que

$$Q_2' > Q_2'',$$

c'est-à-dire que la chaleur empruntée à la source froide lors du cycle inverse est supérieure à la chaleur fournie à cette source dans le cycle direct

$$\Delta Q_2 = Q_2' - Q_2''. \tag{3-47}$$

De (3-44a) il découle

$$\Delta Q_1 = \Delta Q_2. \tag{3-48}$$

Nous pouvons donc conclure que dans ces deux cycles réversibles (direct et inverse) la chaleur passe d'elle-même, sans dépense de travail (puisque $L'_{cy} = L''_{cy}$) du corps moins chauffé (la source froide) au corps plus chauffé (la source chaude). Cette conclusion est aussi fausse puisqu'elle est en contradiction avec l'énoncé du deuxième principe de la thermodynamique donné par Clausius.

Ainsi, en vertu du théorème de Carnot, la valeur du rendement thermique de tout cycle réversible réalisé entre deux sources de chaleur ne dépend pas des propriétés du fluide moteur utilisé dans ce cycle. Toutes les conclusions que nous avons faites en analysant un cycle de Carnot réversible réalisé à l'aide d'un gaz parfait de chaleur spécifique constante sont valables pour un cycle de Carnot réversible utilisant n'importe quel autre fluide moteur. En particulier, la relation (3-32) obtenue auparavant pour le rendement thermique du cycle

$$\eta_{th}^{cy.C.r.} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

est valable pour tout cycle de Carnot réversible.

3-5. Echelle thermodynamique des températures

Pour mesurer les températures on utilise des appareils basés sur la détermination des propriétés physiques des corps, qui varient en fonction de la température. Ces appareils sont gradués conformément à l'échelle de températures adoptée. Pourtant, en établissant une échelle de températures quelconques on se heurte à des difficultés de principe dues au fait que les propriétés de chaque substance varient de façon différente dans le même intervalle de température.

Ainsi la construction de nombreux thermomètres repose sur la constatation que le liquide employé en qualité de corps thermométrique augmente de volume lorsque la température s'élève ; tels sont, par exemple, les thermomètres bien connus à mercure ou à alcool dans lesquels la longueur d'une colonne de liquide augmente avec la température. Or, le coefficient de dilatation thermique varie en fonction de la température même pour un seul et même liquide, ce qui pose des difficultés lors de l'établissement d'une échelle de températures. En 1742, le savant suédois A. Celsius a proposé de noter 0° la température de fusion de la glace et 100° la température d'ébullition de l'eau et de diviser en cent parties égales l'intervalle entre ces deux points *. Or, si l'on divise en cent parties égales la colonne de mercure comprise entre le point de fusion de la glace et celui d'ébullition de l'eau, il se trouvera, étant donné la variation du coefficient de dilatation thermique du mercure en fonction de la température, qu'un même accroissement de la longueur de la colonne de mercure correspondra à des accroissements différents de la température. La valeur d'une division dans une échelle uniforme, établie à partir de divers liquides thermométriques, sera différente, variable selon le liquide utilisé. Si, par exemple, on chauffe un thermomètre à eau à partir du point de fusion de la glace, on constate qu'au lieu de monter lorsque la température croît, la colonne d'eau commence à descendre au-dessous du niveau correspondant au point de fusion de la glace. Le fait est que la densité de l'eau sous la pression atmosphérique normale atteint sa valeur maximale à la température de 3,98 °C. Cela signifie que l'échauffement de l'eau de 0 à 3,98 °C provoquera une diminution de son volume (la colonne d'eau descendra).

Autrefois, on établissait les échelles de températures en utilisant divers corps thermométriques, mais on a constaté que les gaz parfaits convenaient le mieux à cet usage. En effet, l'équation de Clapeyron (1-23) permet de déterminer la température à l'aide de la relation

$$T = \frac{pv}{R}$$

Si l'on mesure, par exemple, la pression d'un gaz **, voisin par ses propriétés d'un gaz parfait, renfermé dans un récipient de volume constant (v = const), on peut établir une échelle de températures (appelée échelle de températures du gaz parfait). L'avantage d'une telle échelle est qu'à volume constant la pression d'un gaz parfait

* En réalité, Celsius a attribué 100° au point de fusion de la glace et 0° au point d'ébullition de l'eau, mais plus tard on a adopté la convention indiquée plus haut.

** Puisque l'équation de Clapeyron a été employée pour définir l'échelle de températures des gaz parfaits, il faut, pour déterminer si un gaz donné est proche d'un gaz parfait, utiliser un autre indice du gaz parfait qui ne soit pas lié à l'équation de Clapeyron. L'indépendance de l'énergie interne d'un gaz parfait vis-à-vis de son volume établie au chap. 2 (loi de Joule) peut servir de tel indice.

varie linéairement en fonction de la température *. Puisque un gaz réel, même sous des pressions peu élevées, diffère quelque peu par ses propriétés d'un gaz parfait, la réalisation d'une échelle de températures du gaz parfait présente elle aussi certaines difficultés.

Le deuxième principe de la thermodynamique permet d'établir une échelle de températures qui ne dépend pas des propriétés du corps thermométrique. En effet, en partant du théorème de Carnot sur l'indépendance du rendement thermique d'un cycle de Carnot réversible vis-à-vis des propriétés du fluide moteur, on peut affirmer que le rendement thermique du cycle ne dépend que de la température de la source chaude et de celle de la source froide:

$$\eta_{th}^{cy.C.r.} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = f(\vartheta_1, \vartheta_2), \qquad (3\text{-}49)$$

où ϑ_1 et ϑ_2 sont les températures de la source chaude et de la source froide.

De (3-49) il découle que

$$\frac{Q_1}{Q_2} = f(\vartheta_1, \vartheta_2). \qquad (3\text{-}50)$$

Considérons trois sources de chaleur de températures respectivement ϑ_1, ϑ_2 et ϑ_3 telles que $\vartheta_1 > \vartheta_2 > \vartheta_3$. Supposons que des cycles de Carnot réversibles s'effectuent entre ces sources: le cycle *I* entre les sources de températures ϑ_1 et ϑ_2; le cycle *II* entre les sources de températures ϑ_2 et ϑ_3; le cycle *III* entre les sources de températures ϑ_1 et ϑ_2 (fig. 3-10).

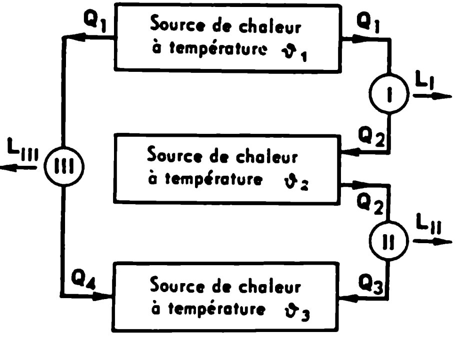


Fig. 3-10.

Dans le cycle *I*, la source de température ϑ_1 (la source chaude dans ce cycle) fournit une quantité de chaleur Q_1 et la source de température ϑ_2 (la source froide dans ce cycle) en reçoit une quantité Q_2. Dans le cycle *II*, la source de température ϑ_2 (dans le cycle *II* elle joue le rôle de source chaude) fournit la même quantité de chaleur Q_2 qu'elle n'en reçoit au terme du cycle *I*; la chaleur transmise à la source de température ϑ_3 (la source froide dans ce cycle) sera notée Q_3. Enfin, dans le cycle *III*, la source chaude de température ϑ_1 fournit la même quantité de chaleur Q_1 que dans le cycle *I*;

* La valeur du degré dans l'échelle de températures du gaz parfait peut être choisie arbitrairement sans que les propriétés de cette échelle en soient modifiées, autrement dit, l'échelle de température du gaz parfait peut être aussi bien une échelle centigrade Celsius, une échelle Fahrenheit, une échelle Réaumur, une échelle Rankine ou tout autre échelle uniforme (linéaire).

la chaleur transmise dans ce cycle à la source froide de température ϑ_3 sera notée Q_4. Par analogie avec (3-50), nous avons:

pour le cycle *I*

$$\frac{Q_1}{Q_2} = f(\vartheta_1, \vartheta_2); \tag{3-51}$$

pour le cycle *II*

$$\frac{Q_2}{Q_3} = f(\vartheta_2, \vartheta_3) \tag{3-52}$$

et pour le cycle *III*

$$\frac{Q_1}{Q_4} = f(\vartheta_1, \vartheta_3). \tag{3-53}$$

Les cycles *I* et *II*, réalisés conjointement peuvent être considérés comme un seul cycle réversible combiné entre les mêmes sources de chaleur que celles intervenant dans le cycle *III* et ayant les températures ϑ_1 et ϑ_3. Il est évident que le rendement thermique de ce cycle aura pour expression

$$\eta_{th}^{I-II} = \frac{Q_1 - Q_3}{Q_1}. \tag{3-54}$$

A son tour, le rendement thermique du cycle *III* sera

$$\eta_{th}^{III} = \frac{Q_1 - Q_4}{Q_1}. \tag{3-55}$$

On montrera au par. 3-6 que le rendement thermique de tout cycle réversible réalisé entre deux sources de chaleur est égal au rendement thermique d'un cycle de Carnot réversible réalisé entre les mêmes sources de chaleur.

Il en découle que le rendement thermique du cycle réversible combiné que nous considérons sera égal au rendement thermique du cycle réversible *III*. Or, d'après (3-54) et (3-55), cela n'est possible que dans le cas où

$$Q_3 = Q_4. \tag{3-56}$$

En divisant (3-53) par (3-52) et en tenant compte de la condition (3-56), on obtient:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{f(\vartheta_1, \vartheta_3)}{f(\vartheta_2, \vartheta_3)}. \tag{3-57}$$

D'autre part, en vertu de (3-50), on a

$$\frac{Q_1}{Q_2} = f(\vartheta_1, \vartheta_2).$$

La comparaison de cette dernière expression avec l'équation (3-57) montre de toute évidence que

$$f(\vartheta_1, \vartheta_2) = \frac{f(\vartheta_1, \vartheta_3)}{f(\vartheta_2, \vartheta_3)},$$

mais ceci n'est possible que dans le cas où

$$f(\vartheta_1, \vartheta_2) = \frac{\psi(\vartheta_1)}{\psi(\vartheta_2)},$$

c'est-à-dire que les valeurs des fonctions $\psi(\vartheta_1)$ et $\psi(\vartheta_2)$ ne doivent pas dépendre de la température ϑ_3.

Il s'ensuit

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{\psi(\vartheta_2)}{\psi(\vartheta_1)},$$

et l'expression (3-41) donnant le rendement thermique d'un cycle de Carnot réversible peut s'écrire sous la forme

$$\eta_{th} = 1 - \frac{\psi(\vartheta_2)}{\psi(\vartheta_1)}. \tag{3-58}$$

Pour un cycle de Carnot réversible réalisé dans un intervalle de température infiniment petit, c'est-à-dire pour $\vartheta_1 = \vartheta_2 + d\vartheta$, l'équation (3-58) devient

$$\eta_{th} = \frac{dQ}{Q} = \frac{\psi(\vartheta_1) - \psi(\vartheta_1 - d\vartheta)}{\psi(\vartheta_1)]}. \tag{3-59}$$

Développons la fonction $\psi(\vartheta_1 - d\vartheta)$ en série de Taylor:

$$\psi(\vartheta_1 - d\vartheta) = \psi(\vartheta_1) - \psi'(\vartheta_1)\, d\vartheta + \frac{\psi''(\vartheta_1)}{2}\, d\vartheta^2 - \ldots \tag{3-60}$$

En nous limitant aux deux premiers termes du développement, on rbtient de (3-59):

$$\eta_{th} = \frac{dQ}{Q} = \frac{\psi'(\vartheta_1)}{\psi(\vartheta_1)}\, d\vartheta. \tag{3-61}$$

Puisque la température ϑ_1 est choisie d'une façon tout à fait arbitraire, nous la désignerons par la suite tout simplement par ϑ.

Introduisons aussi la notation suivante

$$\frac{\psi'(\vartheta)}{\psi(\vartheta)} = F(\vartheta). \tag{3-62}$$

Compte tenu de cette nouvelle notation, on obtient de (3-61) pour un cycle de Carnot réversible réalisé dans un intervalle de température infiniment petit:

$$\eta_{th} = \frac{dQ}{Q} = F(\vartheta)\, d\vartheta. \tag{3-63}$$

Cette équation différentielle établit une relation univoque entre le rendement thermique d'un cycle de Carnot réversible et la température ϑ. La température ϑ définie à partir de la relation (3-63) par la valeur du rendement thermique d'un cycle de Carnot réversible porte le nom de température thermodynamique. Puisque la valeur de η_{th} d'un cycle de Carnot réversible ne dépend pas des

propriétés spécifiques du fluide moteur, la température thermodynamique ϑ déterminée par la valeur de η_{th} ne dépend pas non plus des propriétés du fluide moteur (du corps thermométrique).

L'intégration de l'équation (3-63) donne :

$$\ln \frac{Q}{Q_0} = \int_{\vartheta_0}^{\vartheta} F(\vartheta)\, d\vartheta, \tag{3-64}$$

où ϑ_0 est une température constante et Q_0 la valeur de Q correspondant à cette température.

De l'équation (3-64) il résulte qu'en utilisant la valeur du rendement thermique d'un moteur réversible fonctionnant suivant un cycle de Carnot *, on peut introduire un nombre arbitraire d'échelles thermodynamiques de températures suivant le choix de la fonction $F(\vartheta)$ et une température déterminée ϑ_0 attribuée à l'état thermique considéré.

Kelvin a proposé de choisir la fonction $F(\vartheta)$ telle que les intervalles de température dans les échelles soient proportionnels aux accroissements de η_{th} ; on voit d'après la relation (3-63) que la fonction $F(\vartheta)$ doit être posée dans ce cas égale à une certaine constante :

$$F(\vartheta) = b. \tag{3-65}$$

Compte tenu de cette relation, on obtient de (3-64) :

$$\ln \frac{Q}{Q_0} = b(\vartheta - \vartheta_0). \tag{3-66}$$

Choisissons maintenant des températures thermodynamiques ϑ_1 et ϑ_2 correspondant aux valeurs de Q_1 et Q_2 intervenant dans l'équation (3-66) :

$$\ln \frac{Q_1}{Q_0} = b(\vartheta_1 - \vartheta_0) ; \tag{3-67}$$

$$\ln \frac{Q_2}{Q_0} = b(\vartheta_2 - \vartheta_0). \tag{3-68}$$

Supposons maintenant que la différence de température $(\vartheta_1 - \vartheta_2)$ soit égale à l'intervalle de température $n°$ choisi, c'est-à-dire

$$\vartheta_1 - \vartheta_2 = n° \tag{3-69}$$

(par exemple la différence entre la température d'ébullition de l'eau et la température de fusion de la glace).

---

* Il est évident que la quantité Q/Q_0 intervenant dans l'équation (3-64) est liée au rendement thermique d'un cycle de Carnot réversible réalisé entre les températures ϑ et ϑ_0 de la manière suivante : par définition on a

$$\eta_{th} = \frac{Q - Q_0}{Q},$$

d'où

$$\frac{Q}{Q_0} = \frac{1}{1 - \eta_{th}}.$$

En soustrayant (3-68) de (3-67), on obtient

$$\ln \frac{Q_1}{Q_2} = b(\vartheta_1 - \vartheta_2), \tag{3-70}$$

d'où, compte tenu de (3-69),

$$b = \frac{\ln \frac{Q_1}{Q_2}}{n^\circ}. \tag{3-71}$$

En portant cette valeur de b dans l'équation (3-66), on obtient pour la température thermodynamique ϑ:

$$\vartheta = \vartheta_0 + \frac{\ln \frac{Q}{Q_0}}{\ln \frac{Q_1}{Q_2}} n^\circ. \tag{3-72}$$

Les quantités Q, Q_0, Q_1 et Q_2 représentent les chaleurs de détente isotherme de tout fluide moteur entre deux adiabatiques quelconques dans un cycle de Carnot réversible (fig. 3-11). En d'autres termes, pour un cycle de Carnot réversible réalisé dans l'intervalle de température $\vartheta - \vartheta_0$, la quantité Q représente la chaleur fournie au fluide

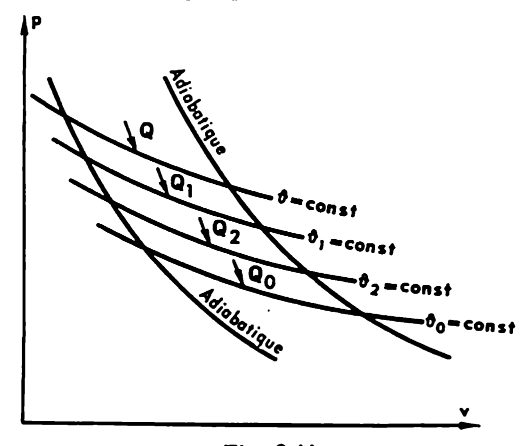


Fig. 3-11.

moteur par la source chaude à la température ϑ, tandis que Q_0 est la chaleur que le fluide moteur cède à la source froide à la température ϑ_0. Par analogie, les quantités Q_1 et Q_2 représentent la chaleur fournie et la chaleur empruntée dans un cycle de Carnot réversible réalisé dans l'intervalle de température $\vartheta_1 - \vartheta_2$. Les quantités Q_1, Q_2, Q_0 et Q peuvent être déterminées expérimentalement. Connaissant les valeurs de Q_1, Q_2, Q_0 et Q, on peut à l'aide de l'équation (2-73) déterminer ϑ dans cette échelle pour n'importe quelle valeur courante de Q.

L'échelle thermodynamique de températures, définie par l'équation (3-72), porte le nom d'*échelle logarithmique*.

Si, pour déterminer la valeur d'un degré dans une telle échelle, il est nécessaire d'avoir 100° dans l'intervalle fondamental du point de fusion de la glace au point d'ébullition de l'eau, il convient de considérer la température ϑ_1 comme égale à celle de fusion de la glace et la température ϑ_2 comme égale à celle d'ébullition de l'eau et prendre la différence de ces températures pour 100°:

$$n^\circ = \vartheta_1 - \vartheta_2 = 100^\circ.$$

En ce qui concerne le choix de la valeur constante de ϑ_0, Kelvin a posé

$$\vartheta_0 = 0,$$

c'est-à-dire a pris cette température égale à la température de fusion de la glace. Ainsi, la relation (3-72) exprimant la température devient :

$$\vartheta = \frac{\ln \frac{Q}{Q_0}}{\ln \frac{Q_1}{Q_2}} \cdot 100. \qquad (3\text{-}73)$$

Il est évident que pour une température $\vartheta < \vartheta_0$, la grandeur Q devient inférieure à Q_0; cela signifie que la valeur de $\ln Q/Q_0$ et, par conséquent, celle de ϑ deviennent négatives. Pour $Q \to 0$ on a $\vartheta \to -\infty$, pour $Q \to \infty$ on a $\vartheta \to \infty$.

Ainsi, dans l'échelle logarithmique, la température (qui sera désignée par °L) peut varier dans les limites suivantes

$$-\infty < \vartheta^\circ L < \infty. \qquad (3\text{-}74)$$

Pour caractériser l'échelle thermodynamique logarithmique, on donne dans le tableau 3-1 la relation entre l'échelle thermodynamique Kelvin, uniforme et largement répandue (cette échelle est décrite en détail plus loin), et l'échelle logarithmique. On voit dans ce tableau que, numériquement, l'échelle logarithmique ne correspond pas à l'échelle ordinaire adoptée depuis longtemps. C'est la raison pour laquelle l'échelle logarithmique n'a pas trouvé d'application pratique.

Tableau 3-1

Passage de l'échelle thermodynamique de températures absolues à l'échelle thermodynamique logarithmique

ϑ, K	ϑ, °L	ϑ, K	ϑ, °L
∞	∞	100	—332
1 000 000	2 630	10	—1 060
100 000	1 892	1	—1 798
10 000	1 154	0,1	—2 536
1 000	416	0,01	—3 274
373,15	100	0,001	—4 012
273,15	0	0	—∞

Une échelle thermodynamique sensiblement plus commode peut être obtenue si la fonction de température $F(\vartheta)$ est de la forme

$$F(\vartheta)=\frac{1}{\vartheta+\vartheta_0}, \tag{3-75}$$

où ϑ_0 est une température constante.

En portant cette fonction dans l'équation (3-64) et en intégrant cette dernière, on obtient

$$\ln\frac{Q}{Q_0}=\ln\frac{\vartheta+\vartheta_0}{2\vartheta_0}, \tag{3-76}$$

d'où

$$\frac{Q}{Q_0}=\frac{\vartheta+\vartheta_0}{2\vartheta_0}. \tag{3-77}$$

De cette relation on déduit

$$\vartheta=2\vartheta_0\frac{Q}{Q_0}-\vartheta_0 \tag{3-78}$$

ou encore

$$\vartheta=\frac{2\vartheta_0(Q-Q_0)}{Q_0}+\vartheta_0. \tag{3-79}$$

Pour les températures ϑ_1 et ϑ_2 auxquelles correspondent les chaleurs Q_1 et Q_2, on obtient de (3-77) *:

$$Q_1=Q_0\frac{\vartheta_1+\vartheta_0}{2\vartheta_0} \tag{3-80}$$

et

$$Q_2=Q_0\frac{\vartheta_2+\vartheta_0}{2\vartheta_0}. \tag{3-81}$$

En soustrayant (3-81) de (3-80), il vient :

$$Q_1-Q_2=\frac{Q_0(\vartheta_1-\vartheta_2)}{2\vartheta_0}. \tag{3-82}$$

Supposons, comme précédemment, que la différence des températures $(\vartheta_1-\vartheta_2)$ soit égale à l'intervalle de température $n°$ choisi, c'est-à-dire

$$\vartheta_1-\vartheta_2=n°.$$

Alors, de (3-82) il découle que

$$\frac{2\vartheta_0}{Q_0}=\frac{n°}{Q_1-Q_2}. \tag{3-83}$$

En portant cette quantité dans la relation (3-79), on obtient pour la température thermodynamique ϑ :

$$\vartheta=\vartheta_0+\frac{Q-Q_0}{Q_1-Q_2}n°. \tag{3-84}$$

* Il va sans dire que les grandeurs Q, Q_0, Q_1 et Q_2 ont le même sens que dans le cas de l'échelle logarithmique.

L'échelle thermodynamique définie par l'équation (3-84) porte le nom d'*échelle thermodynamique Kelvin.*

De l'expression donnant le rendement thermique d'un cycle de Carnot réalisé dans l'intervalle de température $\vartheta - \vartheta_0$

$$\eta_{th} = \frac{Q - Q_0}{Q}, \tag{3-85}$$

il suit que le rendement thermique d'un cycle de Carnot atteint sa valeur maximale ($\eta_{th} = 1$) dans le cas où la chaleur transmise à la source froide (Q_0) est nulle. Le rendement thermique du cycle ne pouvant pas être supérieur à l'unité *, la chaleur transmise à la source froide dans un cycle de Carnot réversible ne peut pas prendre des valeurs $Q_0 < 0$. Il n'existe donc pas dans la nature une isotherme qui soit disposée plus bas que l'isotherme correspondant à la chaleur $Q_0 = 0$. La température correspondant à cette isotherme s'appelle zéro absolu:

$$\vartheta_0 = 0. \tag{3-86}$$

On ne peut attribuer à la grandeur ϑ_0 que des valeurs positives, les valeurs $\vartheta_0 < 0$ n'ayant pas de sens physique comme il découle de ce qui vient d'être dit.

Si l'on pose $\vartheta_0 = 0$, l'équation (3-84) prend la forme

$$\vartheta = \frac{Q}{Q_1 - Q_2} n^\circ \tag{3-87}$$

En posant, comme précédemment,

$$n^\circ = \vartheta_1 - \vartheta_2 = 100^\circ,$$

on obtient de (3-87)

$$\vartheta = \frac{Q}{Q_1 - Q_2} \cdot 100^\circ. \tag{3-88}$$

L'échelle thermodynamique Kelvin définie par cette dernière relation porte le nom d'*échelle thermodynamique absolue* (échelle Kelvin, K).

De (3-88) il est clair que:

$$\vartheta_2 = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} \cdot 100^\circ. \tag{3-89}$$

De (3-88) et (3-89), on obtient

$$\vartheta, \text{K} = \frac{Q}{Q_2} \vartheta_2. \tag{3-90}$$

Cela signifie que pour déterminer (mesurer) une température quelconque ϑ dans l'échelle thermodynamique absolue il est néces-

* Ce qui serait en contradiction avec le premier principe de la thermodynamique.

saire de connaître la valeur de ϑ_2, c'est-à-dire de déterminer expérimentalement l'écart entre la température ϑ_2 et le zéro absolu $\vartheta_0 = 0$ K.

Les expériences montrent que le point de fusion de la glace est égal * à 273,15 K.

Dans la suite de cet ouvrage on désignera par T la température dans l'échelle thermodynamique. Comme il découle de ce qui précède, la valeur de T peut être positive ou nulle.

On peut, comme on l'a fait pour l'échelle des températures absolues, déterminer facilement l'échelle thermodynamique centésimale (échelle Celsius, °C) : si l'on pose $\vartheta_0 = \vartheta_2 = 0$, alors, puisque dans ce cas $Q_0 = Q_2$, l'équation (3-84) donne

$$\vartheta, \,^\circ\mathrm{C} = \frac{Q - Q_2}{Q_1 - Q_2} \cdot 100^\circ. \tag{3-91}$$

Si $\vartheta = \vartheta_1$, alors dans cette équation $Q = Q_1$ et $\vartheta = 100\,^\circ\mathrm{C}$, comme il fallait s'y attendre (puisque l'intervalle entre ϑ_1 et ϑ_2 est divisé par hypothèse en cent degrés).

Il est clair de ce qui précède que

$$\vartheta\,^\circ\mathrm{C} = \vartheta\mathrm{K} - 273{,}15.$$

La température mesurée dans l'échelle thermodynamique centé simale sera désignée par t.

Comparons maintenant la température de l'échelle thermodynamique définie par la relation (3-88) avec celle de l'échelle du gaz parfait. En désignant dans la suite par T^* la température mesurée dans l'échelle du gaz parfait, nous avons, en vertu de l'équation de Clapeyron (qui sert comme il a été dit plus haut de base à la définition de l'échelle de température du gaz parfait) :

$$pv = RT^*. \tag{3-92}$$

D'autre part, en utilisant la température T dans l'échelle thermodynamique, on peut écrire pour un gaz parfait

$$pv = f(T). \tag{3-93}$$

D'après l'équation (2-34), on a pour un gaz parfait :

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = 0.$$

Plus loin, au chap. 4, nous déduirons l'équation différentielle suivante

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p$$

que pour l'instant le lecteur devra accepter sans démonstration

* On peut démontrer que si la valeur de l'intervalle $n^\circ = 100^\circ$ est préalablement donnée, la température ϑ_2 ne peut pas être arbitraire. Inversement, si l'on attribue à la température ϑ_2 une valeur arbitraire, l'intervalle de température $\vartheta_1 - \vartheta_2$ ne sera pas du tout égal à 100°.

Compte tenu de (2-34), on déduit de cette équation pour un gaz parfait

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{p}{T}. \tag{3-94}$$

En différentiant l'équation (3-93) par rapport à la température pour v = const, on obtient

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v v = \frac{df(T)}{dT}. \tag{3-95}$$

En portant dans cette relation la valeur de $(\partial p/\partial T)_v$ tirée de l'équation (3-94), il vient :

$$pv = T\frac{df(T)}{dT}. \tag{3-96}$$

La comparaison des équations (3-93) et (3-96) donne

$$f(T) = T\frac{df(T)}{dT}.$$

Par intégration de cette équation différentielle on obtient

$$\ln f(T) = \ln T + \text{const}, \tag{3-97}$$

d'où

$$f(T) = \chi T, \tag{3-98}$$

où χ est une constante.

Recherchons maintenant la valeur de la constante χ. En portant dans l'équation (3-93) la valeur de $f(T)$ tirée de l'équation (3-98), on obtient pour les gaz parfaits :

$$pv = \chi T. \tag{3-99}$$

Cette relation n'est autre que l'équation d'état des gaz parfaits dans laquelle la température est mesurée dans l'échelle thermodynamique.

D'autre part [voir (3-92)], la même équation d'état, mais faisant intervenir la température dans l'échelle du gaz parfait s'écrit sous la forme

$$pv = RT^*.$$

Des équations (3-92) et (3-99) il est clair que

$$T^* = \frac{\chi}{R}T. \tag{3-100}$$

En vertu de cette relation, pour les deux températures fondamentales, i.e. le point de fusion de la glace et le point d'ébullition de l'eau, on a

$$T^*_{\text{fus}} = \frac{\chi}{R}T_{\text{fus}} \tag{3-101}$$

et

$$T^*_{\text{éb}} = \frac{\chi}{R} T_{\text{éb}}. \qquad (3\text{-}102)$$

Etant donnée la condition que nous avons choisie, on a dans les deux échelles :

$$T^*_{\text{éb}} - T^*_{\text{fus}} = T_{\text{éb}} - T_{\text{fus}} = 100. \qquad (3\text{-}103)$$

D'autre part, il découle des relations (3-101) et (3-102) que

$$T^*_{\text{éb}} - T^*_{\text{fus}} = \frac{\chi}{R} (T_{\text{éb}} - T_{\text{fus}}). \qquad (3\text{-}104)$$

La comparaison des relations (3-103) et (3-104) montre que

$$\frac{\chi}{R} = 1 \qquad (3\text{-}105)$$

et donc

$$T^* = T, \qquad (3\text{-}106)$$

c'est-à-dire que la température mesurée dans l'échelle du gaz parfait coïncide avec la température thermodynamique absolue mesurée dans l'échelle définie par l'équation (3-88) *.

Cette conclusion a une grande importance : il est évident que toutes les relations obtenues auparavant pour les températures mesurées dans l'échelle du gaz parfait seront aussi valables pour les températures thermodynamiques. Pour cette raison, nous désignerons la température thermodynamique par le même symbole T qui a été attribué jusqu'ici à la température mesurée dans l'échelle du gaz parfait. Ce faisant, il faut avoir en vue que dans toute la suite de cet ouvrage nous utiliserons seulement la température thermodynamique (bien que sa désignation reste la même qu'auparavant). Nous verrons plus loin que c'est justement la température thermodynamique qui figure dans l'équation générale des premier et deuxième principes de la thermodynamique et dans toutes les relations déduites de cette équation.

---

* Dans l'échelle du gaz parfait, la température peut être mesurée non seulement en degrés Celsius ou en degrés Kelvin mais aussi en d'autres unités : les propriétés de l'échelle ne s'en trouvent pas modifiées. Dans certains pays, on emploie largement les échelles Fahrenheit (°F), Rankine (°Ra) et Réaumur (°R) qui ont été déjà mentionnées au par. 1-1. Ces échelles ne diffèrent que par le choix du type de fonction. Le passage d'une échelle à une autre se fait par un simple calcul mathématique. Dans l'échelle Celsius l'intervalle fondamental entre le point de fusion de la glace et le point d'ébullition de l'eau est divisé en 100 parties égales, tandis que dans l'échelle Fahrenheit il est divisé en 180 et dans l'échelle Réaumur en 80. En outre, le point de fusion de la glace dans l'échelle Fahrenheit correspond à la température de 32 °F. L'échelle Rankine est une échelle de températures absolues identique à l'échelle Kelvin à une différence près : dans l'échelle Rankine les températures sont égales aux 9/5 des températures de l'échelle Kelvin. Ainsi, l'intervalle fondamental de température dans l'échelle Rankine est divisé tout comme dans l'échelle Fahrenheit en 180 parties égales. Le passage des échelles Fahrenheit, Rankine et Réaumur à l'échelle Celsius et inversement a été indiqué dans le tableau 1-1.

Soulignons une fois de plus qu'entre l'échelle thermodynamique et l'échelle du gaz parfait, qui numériquement sont absolument identiques, il existe au point de vue qualitatif une différence de principe: l'échelle thermodynamique est la seule échelle de températures qui ne dépende pas des propriétés du corps thermométrique alors que l'échelle du gaz parfait de même d'ailleurs que toutes les autres échelles en dépendent.

La reproduction exacte de l'échelle thermodynamique de températures et de l'échelle du gaz parfait pose de sérieuses difficultés expérimentales.

La réalisation d'une échelle thermodynamique directement à partir des équations (3-90) ou (3-91) serait pratiquement peu précise, étant donné que dans ce cas la mesure de la température thermodynamique serait ramenée à celle de la quantité de chaleur fournie ou empruntée au cours des transformations isothermes; or, de telles mesures sont peu précises.

En principe, l'échelle thermodynamique de températures peut être réalisée par d'autres procédés, en utilisant à cet effet les diverses lois thermodynamiques.

En particulier, pour l'intervalle de température compris entre 10 et 1336 K on utilise la méthode du thermomètre à gaz (c'est-à-dire on réalise une échelle du gaz parfait identique à l'échelle thermodynamique). Pour les températures inférieures à 10 et celles supérieures à 1336 K (le point de fusion de l'or) on utilise d'autres méthodes dont la discussion sort du cadre de cet ouvrage.

La mesure de la température thermodynamique par chacune de ces méthodes pose de nombreuses difficultés. En effet, les thermomètres à gaz utilisés pour la mesure de la température dans l'échelle du gaz parfait sont des dispositifs très complexes et encombrants *, qui se prêtent très mal aux expériences d'autant plus, comme nous l'avons déjà dit, que les indications de tels thermomètres doivent être corrigées compte tenu de l'imperfection du gaz, etc. Vu ces circonstances, la septième Conférence internationale des Poids et Mesures a adopté en 1927 une échelle facilement réalisable, appelée échelle pratique internationale de températures.

Toute échelle pratique représente, au fond, un ensemble de points fixes dits repères thermométriques (c'est-à-dire des points correspondant à des états facilement réalisables d'une substance quelconque dont la température est connue avec précision) et de formules d'interpolation permettant de trouver la température à partir des indications du thermomètre. C'est ainsi, par exemple, que pour graduer un thermomètre à mercure ordinaire, on utilise deux points fixes fondamentaux: le point de fusion de la glace (0 °C) et le point d'ébullition de l'eau (100 °C); la hauteur de la colonne de mercure et la température à mesurer sont reliées par une formule d'interpolation bien simple:

$$h_t = h_0 (1 + At),$$

où h_0 et h_t sont les hauteurs de la colonne de mercure respectivement à 0 °C et à la température t à mesurer. Cette équation contient deux coefficients constants: h_0 et A. C'est pour déterminer la valeur de ces coefficients, qu'on fait appel aux points fixes; le nombre de points fixes nécessaires à l'établissement d'une échelle pratique est déterminé par le nombre de coefficients intervenant dans la formule d'interpolation utilisée. Notamment, pour l'échelle centésimale uniforme d'un thermomètre à mercure, la constante h_0 est déterminée d'après le point fixe 0 °C, alors que la constante A se détermine, comme il est aisé de le voir d'après la relation $h_t = f(t)$ ci-dessus, à partir des valeurs connues de h_0 et h_{100} (la hauteur de la colonne de mercure au point fixe 100 °C) de la manière suivante:

$$A = \frac{h_{100} - h_0}{100 h_0}.$$

Pour réaliser les échelles de températures, on a utilisé et on utilise en qualité de points fixes (outre les points déjà mentionnés de fusion de la glace et

* Pour que le gaz réel utilisé dans un tel thermomètre soit le plus proche d'un gaz parfait, sa pression doit être très basse et donc, son volume assez grand.

d'ébullition de l'eau sous la pression atmosphérique normale), par exemple le point triple de l'eau, les points de solidification de l'antimoine, du soufre, du zinc, de l'or, etc. Les valeurs numériques de la température correspondant à chaque point fixe sont déterminées avec la plus haute précision possible à l'aide d'un thermomètre à gaz (nous avons vu plus haut que l'échelle thermodynamique de températures n'exige, comme l'a montré Kelvin, qu'un seul point fixe).

L'échelle pratique internationale de températures, adoptée en 1927, est, répétons-le, très commode à réaliser dans les expériences. En particulier, dans l'intervalle de température compris entre —182,97 °C (le point d'ébullition de l'oxygène liquide à la pression atmosphérique normale) et 660 °C cette échelle est basée sur les indications d'un thermomètre à résistance de platine standard *. L'échelle internationale de températures est graduée de telle sorte (c'est-à-dire les équations empiriques exprimant la variation de la résistance électrique du thermomètre à résistance de platine en fonction de la température sont choisies de manière** qu'elle coïncide aussi exactement que possible avec l'échelle thermodynamique centésimale (au niveau atteint à cette époque, c'est-à-dire vers 1927, dans la précision des mesures à l'aide du thermomètre à gaz).

Les recherches effectuées avec le plus grand soin pendant plusieurs années et le développement de la technique des mesures ont permis aux métrologues d'améliorer la précision de l'échelle thermodynamique de températures et de déterminer sur cette base les valeurs des écarts de l'échelle internationale de températures (T_{int}) à l'échelle thermodynamique (T). C'est ainsi qu'en 1948, à la neuvième Conférence internationale des Poids et Mesures on a proposé une équation liant les températures mesurées dans l'échelle internationale et dans l'échelle thermodynamique centésimale pour l'intervalle de températures compris entre 0 et 444,6 °C:

$$T - T_{int} = (0{,}04106 - 7{,}363 \cdot 10^{-5} T_{int}) \frac{T_{int}}{100} \left(\frac{T_{int}}{100} - 1 \right), \ ^{\circ}\mathrm{C}.$$

Ces dernières années, les valeurs de ces écarts ont été un peu précisées par rapport aux valeurs données par cette équation, cependant leur ordre de grandeur n'a pas subi de changements appréciables. De nos jours, c'est l'échelle pratique internationale de températures (EPIT-68), adoptée par le Comité international des Poids et Mesures en 1968 qui est en vigueur. Elle a été choisie de manière que la température mesurée soit proche de la température thermodynamique et que la différence entre ces températures reste dans les limites admises par la précision des mesures actuelles.

Il est essentiel de souligner que dans toutes les relations thermodynamiques figure, comme nous l'avons déjà dit, la température thermodynamique, tandis que dans les expériences nécessitant une haute précision la température est mesurée à l'aide des appareils gradués dans l'échelle internationale. Vu cette circonstance, il importe de se représenter nettement que si dans des calculs

---

* Comme nous le voyons, les propriétés de cette échelle non thermodynamique sont aussi « liées » à celles d'un corps thermométrique concret, en l'occurrence, le platine.

** Conformément au décret sur l'échelle pratique internationale de températures de 1968, en vigueur à l'heure actuelle, cette échelle est réalisée à l'aide du thermomètre à résistance de platine dans un intervalle de température légèrement différent: de —259,34 K (le point triple de l'hydrogène) à 630,74 °C. Pour les températures comprises entre 630,74 °C et 1064,43 °C (le point de solidification de l'or) l'échelle internationale de températures est basée sur les indications d'un thermocouple platine rhodié-platine et. pour les températures plus élevées, on procède à l'extrapolation à l'aide d'un pyromètre optique. La graduation de l'échelle de températures est une opération plus délicate pour les températures situées au-dessous du point triple de l'hydrogène.

faisant intervenir des équations thermodynamiques quelconques on utilise des données expérimentales, il est nécessaire, en toute rigueur, de porter dans ces équations non pas la température mesurée expérimentalement (dans l'échelle internationale) mais la température thermodynamique; il est clair que cette température thermodynamique T peut être déduite de la température mesurée expérimentalement T_{int} à l'aide de la relation

$$T = T_{\text{int}} + \Delta,$$

où la valeur du terme correctif Δ est déterminée au moyen de l'équation de correction donnée plus haut. On voit d'après l'équation mentionnée pour $(T - T_{\text{int}}) = f(T_{\text{int}})$ que la valeur de la correction Δ est généralement assez petite. Dans les cas donc où nous aurons affaire à des données expérimentales peu précises par rapport à la valeur de Δ (et ces cas sont les plus fréquents), on peut ne pas tenir compte de cette différence entre T et T_{int}, étant donné qu'elle sera forcément au-delà de la précision de ces données expérimentales.

Toutefois dans le cas où les données expérimentales sont extrêmement précises (par exemple, les données relatives au volume spécifique de la vapeur d'eau en équilibre avec l'eau au point d'ébullition) et surtout si l'on a à effectuer des calculs précis de thermodynamique faisant intervenir les dérivées, par rapport à la température, de différentes grandeurs, on risque en négligeant l'écart entre T et T_{int} dans les calculs à l'aide des équations thermodynamiques de commettre des erreurs du même ordre de grandeur que celui des erreurs inhérentes aux données expérimentales proprement dites. On doit tenir compte de ce fait important dans les recherches en thermodynamique (surtout dans la suite, à mesure que s'élèvera la précision des expériences).

Remarquons encore, en guise de conclusion, que l'emploi des diverses lois thermodynamiques a permis d'élaborer plusieurs méthodes d'introduction des corrections dans toutes les échelles pratiques de températures en vue de les ramener à l'échelle thermodynamique, autrement dit, de réaliser une échelle thermodynamique à partir d'une échelle pratique (par exemple à partir de l'échelle d'un thermomètre à gaz).

3-6. Entropie

Passons maintenant à l'étude de quelques propriétés importantes des cycles réversibles.

Le rendement thermique d'un cycle de Carnot réversible s'exprime par la relation suivante:

$$\eta_{\text{th}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

et, d'une façon plus générale, le rendement de tout cycle est par définition

$$\eta_{\text{th}} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}.$$

Il en résulte que pour un cycle de Carnot réversible

$$\frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \qquad (3\text{-}107)$$

ou, ce qui revient au même,

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}. \qquad (3\text{-}108)$$

Sous sa forme générale, cette relation s'ecrit:

$$\frac{Q_1}{T_1}+\frac{Q_2}{T_2}=0. \tag{3-109}$$

Rappelons que le choix du signe de la chaleur Q dépend de la convention adoptée: ainsi dans un cycle direct qui se traduit par un travail effectué, la chaleur Q_2 considérée par rapport au fluide moteur doit être affectée du signe moins (le fluide moteur cède de la chaleur) et, relativement à la source froide, du signe plus (la chaleur Q_2 est fournie à la source froide).

Cette dernière relation peut être écrite sous la forme:

$$\sum \frac{Q}{T}=0. \tag{3-110}$$

Considérons un cycle réversible quelconque. Il faut ici rappeler que pour réaliser un tel cycle, il est nécessaire d'avoir un nombre infiniment grand de sources de chaleur. Rappelons encore, comme il a été montré au par. 3-4, que tout cycle réversible peut être représenté par une infinité de cycles de Carnot élémentaires (voir fig. 3-8), chacun étant lié à sa source chaude dont il reçoit une quantité de chaleur ΔQ_1 et à sa source froide à laquelle il cède une quantité de chaleur ΔQ_2.

Compte tenu de l'équation (3-109), on peut écrire pour chacun de ces cycles élémentaires (désignons par n leur nombre total) les relations suivantes:

pour le 1-er cycle

$$\frac{\Delta Q_1^{(1)}}{T_1^{(1)}}+\frac{\Delta Q_2^{(1)}}{T_2^{(1)}}=0;$$

pour le 2-ième cycle

$$\frac{\Delta Q_1^{(2)}}{T_1^{(2)}}+\frac{\Delta Q_2^{(2)}}{T_2^{(2)}}=0;$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots$$

pour le n-ième cycle

$$\frac{\Delta Q_1^{(n)}}{T_1^{(n)}}+\frac{\Delta Q_2^{(n)}}{T_2^{(n)}}=0.$$

En additionnant membre à membre ces relations, on obtient:

$$\sum_{i=1}^{n}\frac{\Delta Q_1^{(i)}}{T_1^{(i)}}+\sum_{i=1}^{n}\frac{\Delta Q_2^{(i)}}{T_2^{(i)}}=0 \tag{3-111}$$

ou, par analogie avec (3-110),

$$\sum_{i=1}^{n}\frac{\Delta Q}{T}=0. \tag{3-112}$$

A la limite, si l'on considère des cycles infiniment petits, on peut écrire

$$\lim_{n\to\infty}\sum_{i=1}^{n}\frac{\Delta Q}{T}=\oint\frac{dQ}{T}, \tag{3-113}$$

d'où, conformément à (3-112), on obtient :

$$\oint\frac{dQ}{T}=0. \tag{3-114}$$

L'intégrale de l'équation (3-114) porte le nom d'*intégrale de Clausius*. L'équation (3-114) montre que l'intégrale de Clausius est nulle pour tout cycle réversible.

Fig. 3-12.

Analysons les propriétés de l'expression sous le signe de l'intégrale de Clausius. Désignons l'intégrande par :

$$dS=\frac{dQ}{T}. \tag{3-115}$$

Alors, l'équation (3-114) prend la forme :

$$\oint dS=0. \tag{3-116}$$

Il n'est pas difficile de montrer que la valeur de l'intégrale curviligne $\int_{(l)} dS$ prise sur un chemin quelconque entre deux états arbitraires A et B (fig.3-12) est indépendante du chemin suivant lequel s'effectue la transformation et ne dépend que de l'état initial et de l'état final entre lesquels est réalisée cette transformation, c'est-à-dire

$$\int_{(AaB)} dS=\int_{(AbB)} dS=\ldots=\int_{A}^{B} dS=S_B-S_A. \tag{3-117}$$

Ainsi, la fonction S sous le signe somme est, tout comme l'énergie interne et l'enthalpie, une fonction d'état et sa valeur est déterminée univoquement par les paramètres d'état. Rappelons aussi que la différentielle d'une fonction d'état est une différentielle totale, ce qui a été déjà établi au par. 2-4.

La chaleur (de même que le travail) est une fonction de la transformation considérée : la quantité de chaleur que le système reçoit (ou fournit) au cours d'une transformation réalisée entre deux états quelconques dépend du chemin suivi par cette transformation. Comme pour toute fonction de transformation, la différentielle de la quantité de chaleur dQ n'est pas une différentielle totale *. D'autre part, de ce qui précède il découle que multipliée par la grandeur $1/T$, cette même différentielle dQ devient une différentielle totale $dS = dQ/T$. La

* Cette question sera étudiée de façon plus détaillée au par. 4-1.

grandeur $1/T$ est donc un facteur intégrant pour la différentielle de la quantité de chaleur (rappelons qu'en mathématiques on appelle facteur intégrant une fonction μ telle qu'une grandeur dX qui n'est pas une différentielle totale, multipliée par cette fonction, devienne une différentielle totale $dY = \mu dX$; on démontre en mathématiques que dans le cas de deux variables on peut toujours trouver un facteur intégrant pour toute expression qui n'est pas une différentielle totale).

La fonction S introduite par Clausius porte le nom d'*entropie*.

L'entropie est une grandeur extensive et, comme toutes les autres grandeurs extensives, elle jouit de la propriété d'additivité. La grandeur

$$s = \frac{S}{G}, \tag{3-118}$$

appelée entropie spécifique ou massique, représente l'entropie de l'unité de masse de substance.

De même que toute autre fonction d'état, l'entropie spécifique d'un système peut être mise sous la forme d'une fonction de deux paramètres d'état quelconques x, y:

$$s = f(x, y), \tag{3-119}$$

où x et y peuvent être représentés par p et v, p et T, etc.

Les méthodes permettant de calculer l'entropie à partir des autres grandeurs thermodynamiques sont étudiées en détail aux chap. 4 et 6.

Comme il découle de sa définition [l'équation (3-115)], l'entropie a la dimension d'une unité de chaleur divisée par une unité de température. Les unités de mesure de l'entropie les plus employées sont: J/K et kcal/K.

Les unités de mesure de l'entropie spécifique sont: J/(kg·K), kJ/(kg·K), kcal/(kg·K), etc. Ainsi, la dimension de l'entropie coïncide avec celle de la capacité calorifique. L'état de référence zéro de l'entropie d'une substance pure ou d'un mélange de substances n'entrant pas en réaction chimique peut être choisi de façon arbitraire tout comme on choisit le zéro de l'énergie interne. En analysant les différentes transformations thermodynamiques, nous nous intéresserons aux variations subies par l'entropie dans ces transformations, c'est-à-dire à la différence des entropies dans l'état initial et dans l'état final, différence qui ne dépend évidemment en aucune façon de l'état choisi pour zéro de l'entropie.

De la relation (3-115) il s'ensuit que l'entropie d'un système au cours de transformations réversibles peut soit augmenter, soit diminuer: puisque la température T est toujours positive, il découle de (3-115) que l'entropie d'un système augmente ($dS > 0$) lorsque ce système reçoit de la chaleur ($dQ > 0$) et diminue ($dS < 0$) si le système en fournit ($dQ < 0$).

De l'équation (3-115) il ressort également que dans une transformation réversible amenant un corps de l'état initial *1* à l'état final *2*,

la variation de l'entropie de ce corps a pour expression:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T}. \qquad (3\text{-}120)$$

Calculons à titre d'exemple la variation d'entropie pour 10 kg d'eau dont la température est portée de $T_1 = 20$ °C à $T_2 = 60$ °C à la pression atmosphérique; supposons que la chaleur spécifique de l'eau dans cet intervalle de température ne dépend pas en première approximation de la température et qu'elle est égale à 4,19 kJ/(kg·K) [1 kcal/(kg·°C)]. Puisque

$$dQ = Gc_p dT,$$

on obtient d'après (3-120), en faisant sortir G et c_p de sous le signe somme:

$$S_2 - S_1 = Gc_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

ou

$$S_2 - S_1 = 10 \cdot 4{,}19 \ln \frac{60 + 273{,}15}{20 + 273{,}15} = 5{,}40 \text{ kJ/K } (1{,}29 \text{ kcal/°C}).$$

Il est essentiel de souligner une circonstance importante. La notion d'entropie a été introduite à la suite de la discussion des cycles réversibles. Il semble donc qu'elle ne pourrait être utilisée

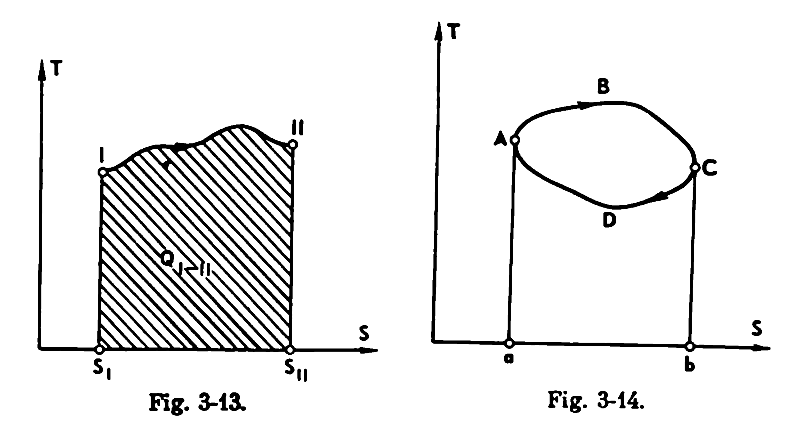


Fig. 3-13. Fig. 3-14.

pour l'analyse des transformations irréversibles. Or, on ne doit pas oublier que l'entropie est une fonction d'état et, par conséquent, sa variation dans une transformation quelconque ne dépend que de l'état initial et de l'état final.

La notion d'entropie permet d'utiliser un diagramme d'état, extrêmement commode pour l'analyse des cycles des moteurs thermiques. Dans ce diagramme, l'entropie est portée en abscisses et la

température absolue en ordonnées (fig. 3-13). Traçons dans le diagramme T-S la courbe représentative d'une transformation I-II arbitraire.

D'après l'équation (3-115) on a pour toute transformation réversible

$$dQ = TdS. \tag{3-121}$$

La quantité de chaleur échangée entre le système et le milieu extérieur dans une transformation réversible réalisée entre les états I et II a pour expression

$$Q_{\text{I-II}} = \int_{S_{\text{I}}}^{S_{\text{II}}} T\,dS. \tag{3-122}$$

Il est évident que dans le diagramme T-S la quantité de chaleur reçue (ou fournie) par le système au cours de la transformation réversible est représentée par l'aire de la surface située sous la courbe représentative de cette transformation. La fig. 3-14 montre, dans le diagramme T-S, un cycle réversible du moteur thermique. La quantité de chaleur Q_1 fournie au fluide moteur pendant ce cycle est représentée par l'aire limitée par la courbe ABC, alors que la quantité de chaleur Q_2 cédée par le fluide moteur se mesure par l'aire limitée par la courbe CDA. Le travail produit par le fluide moteur au cours du cycle $L_{cy} = Q_1 - Q_2$ se calcule par l'aire limitée par la courbe fermée $ABCDA$.

Le diagramme T-S est commode en ce sens qu'il représente de façon immédiate et suggestive aussi bien les chaleurs échangées au cours du cycle que le travail obtenu grâce à sa réalisation (ou le travail dépensé, si le cycle est inverse). Le diagramme T-S permet aussi de voir à quelles étapes du cycle la chaleur est fournie au fluide moteur et à quelles étapes elle est empruntée au fluide moteur : à l'apport de chaleur réversible correspond une augmentation de l'entropie et à l'enlèvement de chaleur sa diminution.

Il est évident qu'une transformation isotherme est représentée dans le diagramme T-S par une droite horizontale.

De l'équation (3-122) il s'ensuit que pour une transformation isotherme entre les états I et II on a :

$$Q_{\text{I-II}} = T\,(S_{\text{II}} - S_{\text{I}}).$$

De l'équation

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

il découle avec évidence que pour une transformation adiabatique réversible $(dQ = 0)$

$$dS = 0 \tag{3-123}$$

et

$$S = \text{const.} \tag{3-124}$$

C'est la raison pour laquelle les transformations adiabatiques réversibles sont dites aussi transformations isentropiques; la courbe de cette transformation, appelée isentropique, est représentée dans le diagramme T-S par une droite verticale.

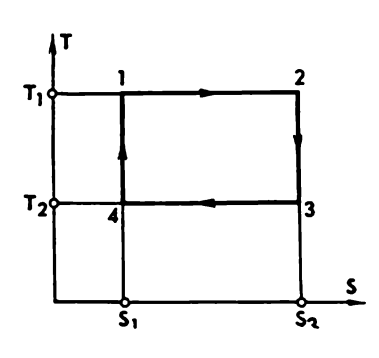


Fig. 3-15.

Il convient de remarquer que le diagramme T-S ne permet, comme tout diagramme d'état thermodynamique, de représenter que des transformations réversibles, équilibrées.

Un cycle de Carnot réversible est représenté dans le diagramme T-S par le rectangle *1-2-3-4-1* (fig. 3-15), formé de deux isothermes: *1-2* ($T_1 =$ $=$ const) et *3-4* ($T_2 =$ const) et de deux adiabatiques réversibles: *2-3* ($S_2 =$ const) et *4-1* ($S_1 =$ const).

La quantité de chaleur que la source chaude fournit dans ce cycle au fluide moteur

$$Q_1 = T_1 (S_2 - S_1) \tag{3-125}$$

est représentée par le rectangle *1-2-*S_2-S_1*-1*; la quantité de chaleur cédée à la source froide

$$Q_2 = T_2 (S_2 - S_1), \tag{3-126}$$

par le rectangle *3-*S_2-S_1*-4-3* et le travail du cycle

$$L_{cy} = Q_1 - Q_2,$$

par le rectangle *1-2-3-4-1*.

L'expression générale du rendement thermique du cycle

$$\eta_{th} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

permet d'écrire pour un cycle de Carnot réversible, compte tenu des relations (3-125) et (3-126),

$$\eta_{th}^{cy.C.r.} = \frac{T_1 (S_1 - S_2) - T_2 (S_1 - S_2)}{T_1 (S_1 - S_2)}$$

ou, ce qui revient au même,

$$\eta_{th}^{cy.C.r.} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

On voit que le résultat obtenu coïncide, comme il fallait s'y attendre, avec l'expression (3-32).

L'emploi du diagramme T-S permet de démontrer facilement la proposition suivante: *le rendement thermique de n'importe quel cycle réversible réalisé pour un nombre de sources de chaleur supérieur à deux*

est inférieur au rendement thermique d'un cycle de Carnot réversible réalisé entre les deux températures limites données.

Comparons un cycle réversible quelconque *I* avec un cycle de Carnot *II* réalisé entre les températures extrêmes du cycle *I* (fig. 3-16).

Incsrivons le cycle *I* dans le cycle de Carnot *1-2-3-4* que nous appellerons cycle *III*; on a

$$\eta_{th}^{II} = \eta_{th}^{III} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{b}{a+b+c+d+e+f}; \quad (3\text{-}127)$$

$$\eta_{th}^{I} = \frac{Q_1^I - Q_2^I}{Q_1^I} = 1 - \frac{b+e+f}{a+b+e+f}, \quad (3\text{-}128)$$

d'où il vient que

$$\eta_{th}^{II} > \eta_{th}^{I}. \quad (3\text{-}129)$$

Ainsi, pour un intervalle de température donné, le cycle de Carnot réversible est caractérisé par un rendement thermique plus élevé que n'importe quel autre cycle réversible. Il constitue donc une sorte d'étalon, qui permet d'évaluer l'efficacité de tout cycle réalisé dans le même intervalle de température. C'est ce qui fait la suprématie du cycle de Carnot sur tous les autres cycles de moteurs thermiques.

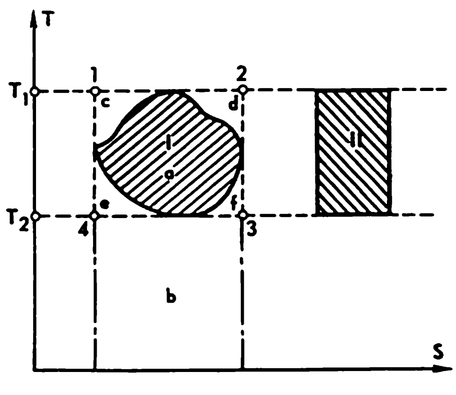


Fig. 3-16.

Plus un cycle remplit le rectangle d'un cycle de Carnot réversible réalisé dans le même intervalle de température et dans le même intervalle d'entropie (ou, comme on dit, plus le coefficient de remplissage du cycle est grand), plus est élevé le rendement thermique de ce cycle. Le cycle de n'importe quel moteur thermique doit être organisé de manière que le coefficient de remplissage de ce cycle soit aussi élevé que possible.

Analysons encore une variété importante de cycles de moteurs thermiques. Considérons le cycle formé de deux isothermes et deux courbes équidistantes quelconques, qui est représenté dans le diagramme *T-S* de la fig. 3-17.

Les courbes *4-1* et *2-3* sont équidistantes et, pour la réalisation des cycles réversibles correspondant à ces courbes, il faut avoir un nombre infiniment grand de sources de chaleur.

Au cours de la transformation *2-3*, le fluide moteur cède une quantité de chaleur (—) déterminée par l'aire *2-8-7-3-2* et égale à la chaleur fournie (+) au fluide moteur pendant la transformation *4-1*

et représentée par l'aire *1-6-5-4-1* égale à l'aire *2-8-7-3-2*. Les sources de chaleur peuvent être remplacées par des appareils dits régénérateurs, ou récupérateurs, qui cèdent, durant la transformation *4-1*, la même quantité de chaleur (et aux mêmes températures) que celle qui leur est restituée par le fluide moteur au cours de la transformation *2-3*. Au terme du cycle aucun des régénérateurs, qui sont en nombre infiniment grand, n'a cédé ni réçu de chaleur. La chaleur fournie au fluide moteur pendant le cycle $Q_1 = T_1 (S_2 - S_1)$ est représentée par l'aire *1-2-8-6-1* et la chaleur cédée par le fluide moteur $Q_2 = T_2 (S_3 - S_4)$ par l'aire *3-7-6-5-4-3*. Les courbes *4-1* et *3-2* étant équidistantes, on peut écrire

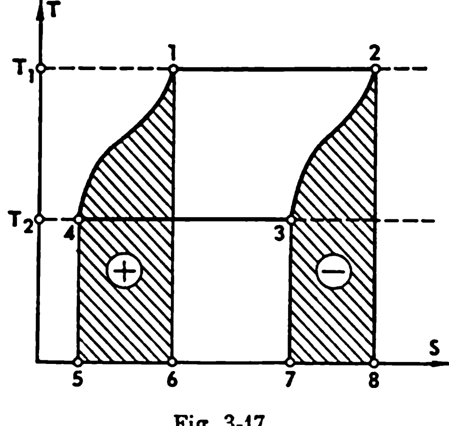


Fig. 3-17.

$$S_2 - S_1 = S_3 - S_4.$$

D'où

$$\eta_{th} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \eta_{th}^{cy.C.r.}.$$

Le cycle que nous venons de considérer porte le nom de *cycle à récupération* (complète) de chaleur. Le degré de récupération est défini par le rapport de l'aire de la surface (+) à celle de la surface (—). Pour un cycle à récupération complète, ce rapport est égal à l'unité. Si ce rapport est inférieur à l'unité, le cycle correspondant est dit cycle à récupération incomplète. Plus le degré de récupération est élevé, plus le cycle considéré est proche d'un cycle de Carnot et, à la limite, comme le montre le cas que nous venons d'examiner, $\eta_{th} = \eta_{th}^{cy.C.r.}$.

On peut donc conclure que le rendement thermique de tout cycle réversible réalisé entre deux sources de chaleur (c'est-à-dire un cycle à récupération complète) est égal au rendement thermique d'un cycle de Carnot réversible réalisé dans le même intervalle de température.

Une récupération incomplète permet elle aussi d'améliorer le rendement thermique de tous les cycles (réversibles et irréversibles) parce qu'elle fait toujours croître le coefficient de remplissage du cycle.

3-7. Variation d'entropie dans les transformations irréversibles

Jusqu'ici nous n'avons considéré les variations de l'entropie que dans des transformations réversibles. Voyons maintenant comment l'entropie d'un système varie au cours des transformations irréversibles.

Nous nous intéresserons surtout aux transformations irréversibles de systèmes isolés. Par système isolé on entend un système muni d'une enveloppe rigide capable de lui assurer un isolement thermique parfait. Cet isolement thermique parfait protègera ce système contre un échange de chaleur avec le milieu extérieur ($dQ_{sys} = 0$) et l'enveloppe rigide ne lui permettra aucun échange de travail de détente avec le milieu extérieur. Puisque, dans ces conditions, $dQ_{sys} = 0$ et $pdV_{sys} = 0$, il est évident, d'après l'équation (2-37a), que $dU_{sys} = 0$, c'est-à-dire que $U_{sys} = \text{const}$. L'analyse des transformations d'un système isolé présente un grand intérêt, étant donné qu'à la limite, tout système non isolé et son milieu extérieur peuvent être considérés comme un système isolé uni.

Puisque pour un système isolé $dQ_{sys} = 0$, toute transformation qu'on fait subir à un tel système est une transformation adiabatique pour l'ensemble du système.

Considérons un système isolé constitué de deux parties (corps) ayant des températures différentes T_1 et T_2 telles que $T_1 > T_2$. Entre ces parties du système il se produira un échange de chaleur: le corps de température plus élevée T_1 transmettra de la chaleur au corps de température moins élevée T_2. Si le premier corps cède au deuxième une quantité de chaleur dQ, cela signifie, en vertu de la relation (3-115), que l'entropie du premier corps diminue d'une quantité

$$dS_1 = -\frac{dQ}{T_1}, \tag{3-130}$$

alors que l'entropie du deuxième corps augmente d'une quantité

$$dS_2 = \frac{dQ}{T_2}. \tag{3-131}$$

Il est évident que la variation totale de l'entropie pour l'ensemble du système est égale à

$$dS_{sys} = dQ\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right). \tag{3-132}$$

Puisque

$$T_2 < T_1,$$

on a

$$dS_{sys} > 0, \tag{3-133}$$

ce qui signifie qu'une transformation irréversible augmente l'entropie du système isolé considéré.

Si l'échange de chaleur entre les parties du système était réversible (rappelons que dans le cas considéré la condition de réversibilité est que la différence des températures des corps soit infiniment petite: $T_1 - T_2 = dT$), l'entropie du premier corps diminuerait de la quantité:

$$dS_1 = -\frac{dQ}{T_1},$$

et l'entropie du deuxième corps augmenterait de la quantité

$$dS_2 = \frac{dQ}{T_1 - dT},$$

de sorte que la variation d'entropie de l'ensemble du système serait négligeable :

$$dS_{sys} = dQ\left(\frac{1}{T_1 - dT} - \frac{1}{T_1}\right) \approx dQ\frac{dT}{T_1^2} \approx 0. \qquad (3\text{-}134)$$

Un autre moyen de réaliser un transfert de chaleur réversible d'un corps plus chaud à un corps moins chaud est, rappelons-le, d'utiliser un cycle de Carnot réversible. Pour pouvoir réaliser un cycle irréversible, il faut avoir un système comportant trois éléments hors d'équilibre : une source chaude, une source froide et un fluide moteur. Si, pendant un cycle, la source chaude (de température T_1) fournit une quantité de chaleur Q_1 et la source froide (de température T_2) reçoit une quantité de chaleur Q_2, l'entropie de la source chaude subit une diminution de

$$\Delta S_{s.ch.} = -\frac{Q_1}{T_1}, \qquad (3\text{-}135)$$

et celle de la source froide, une augmentation de

$$\Delta S_{s.fr.} = \frac{Q_2}{T_2}. \qquad (3\text{-}136)$$

En ce qui concerne le fluide moteur, son entropie ne subit aucune variation puisqu'à la fin du cycle il revient à son état initial :

$$\Delta S_{f.m.} = 0. \qquad (3\text{-}137)$$

La variation d'entropie du système considéré a donc pour expression au terme du cycle :

$$\Delta S_{sys} = \Delta S_{s.ch.} + \Delta S_{f.m.} + \Delta S_{s.fr.} = \frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1}. \qquad (3\text{-}138)$$

Cette relation est valable pour tous les cycles qu'ils soient réversibles ou non, réalisés entre deux sources de chaleur.

Comme il a été montré plus haut, pour un cycle de Carnot

$$\frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} = 0.$$

Donc, si un système décrit un cycle de Carnot réversible (ou un autre cycle réversible entre deux sources de chaleur), son entropie ne varie pas :

$$\Delta S_{sys} = 0. \qquad (3\text{-}139)$$

La même conclusion peut être tirée pour les cycles réversibles réalisés entre nombre quelconque de sources de chaleur.

Or, si le système évolue suivant un cycle irréversible quelconque, son entropie variera nécessairement. Comme nous l'avons

démontré plus haut, le rendement thermique d'un cycle irréversible quelconque $\eta_{th}^{cy.i.}$ est toujours inférieur au rendement d'un cycle de Carnot réversible $\eta_{th}^{cy.C.r.}$ réalisé entre les mêmes sources de chaleur.

Compte tenu du fait que pour un cycle de Carnot réversible

$$\eta_{th}^{cy.C.r.} = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

et pour un cycle irréversible quelconque, d'après la définition générale,

$$\eta_{th}^{cy.i.} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1},$$

l'inégalité

$$\eta_{th}^{cy.i.} < \eta_{th}^{cy.C.r.}$$

peut s'écrire sous la forme:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \tag{3-140}$$

d'où on obtient pour un cycle irréversible:

$$\frac{Q_2}{T_2} > \frac{Q_1}{T_1} \tag{3-141}$$

(dans cette relation les températures sont celles des sources de chaleur et non du fluide moteur). On peut donc conclure que si un système décrit un cycle irréversible entre deux sources de chaleur, l'entropie de ce système augmente:

$$\Delta S_{sys} > 0. \tag{3-142}$$

La même conclusion est valable aussi pour les cycles irréversibles réalisés entre un autre nombre quelconque de sources de chaleur.

Cet accroissement s'explique par le fait que l'entropie du fluide moteur ne subit aucune variation durant le cycle contrairement à l'entropie des sources chaudes qui diminue d'une quantité inférieure en valeur absolue à l'augmentation de l'entropie des sources froides. Ainsi, un cycle irréversible a pour effet l'augmentation de l'entropie d'un système isolé.

Cette affirmation peut être démontrée, sous sa forme la plus générale, de la façon suivante. Pour un cycle de Carnot irréversible, de même d'ailleurs que pour un cycle irréversible quelconque, est valable l'inégalité (3-141) qu'on peut écrire sous la forme suivante:

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} < 0$$

ou encore

$$\sum \frac{Q}{T} < 0. \tag{3-143}$$

En considérant un cycle irréversible quelconque en tant qu'ensemble d'un nombre infiniment grand (n) de cycles de Carnot irréversibles élémentaires et en tenant compte du fait que dans ces conditions

$$\lim_{n\to\infty}\sum_{i=1}^{n}\frac{\Delta Q}{T}=\oint\frac{dQ}{T},$$

on obtient, en partant de la relation (3-143):

$$\oint\frac{dQ}{T}<0. \qquad (3\text{-}144)$$

Ainsi, pour un cycle irréversible quelconque la valeur de l'intégrale de Clausius est toujours négative.

Il est essentiel de noter que cette intégrale s'étend sur l'ensemble du système (source chaude-fluide moteur-source froide) qui produit du travail et aucunement au seul fluide moteur. Quant à ce dernier, à la suite du cycle, il revient, comme il a été déjà dit, à son état initial si bien que son entropie ne varie pas; en d'autres termes, le fluide moteur vérifie toujours l'égalité (3-116)

$$\oint dS=0$$

ou, ce qui revient au même, l'égalité (3-114)

$$\oint\frac{dQ}{T}=0.$$

On pourrait se demander s'il n'y a pas ici de contradiction? En effet, d'une part, on a montré que l'intégrale de Clausius est toujours négative pour un cycle irréversible [l'équation (3-144)], d'autre part, elle est nulle en vertu de la relation (3-114). En réalité, cette contradiction n'est qu'apparente. Dans l'équation (3-114), l'intégrale se rapporte au fluide moteur et la grandeur T qui figure dans cette équation est la température du fluide moteur. Quant à l'intégrale de Clausius intervenant dans la relation (3-144), elle s'étend, (nous l'avons indiqué plus haut) à l'ensemble du système et, comme il découle des raisonnements qui ont permis de déduire l'équation (3-144), la température figurant dans cette équation est celle de la source de chaleur (qui n'est pas égale, en cas de transfert de chaleur irréversible, à la température du fluide moteur).

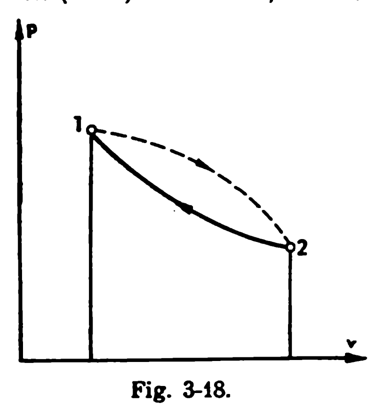


Fig. 3-18.

Considérons maintenant un cycle irréversible quelconque formé de deux transformations: une irréversible *12* et l'autre réversible *2-1* (fig. 3-18).

Il est évident que pour ce cycle l'intégrale de Clausius peut être écrite sous la forme de la somme de deux intégrales curvilignes:

$$\oint\frac{dQ}{T}=\int_{(1\text{-}2)}\left(\frac{dQ}{T}\right)_{\text{irr}}+\int_{(2\text{-}1)}\left(\frac{dQ}{T}\right)_{\text{rév}}, \qquad (3\text{-}145)$$

d'où, compte tenu de (3-144), il vient

$$\int_{(1-2)} \left(\frac{dQ}{T}\right)_{\text{irr}} + \int_{(2-1)} \left(\frac{dQ}{T}\right)_{\text{rév}} < 0. \tag{3-146}$$

Pour la transformation réversible *2-1*, on a conformément aux équations (3-117) et (3-115)

$$\int_{(2-1)} \left(\frac{dQ}{T}\right)_{\text{rév}} = \int_2^1 \frac{dQ}{T} = S_1 - S_2.$$

En portant dans l'inégalité (3-146) cette valeur de l'intégrale, on obtient pour toute transformation irréversible :

$$S_2 - S_1 > \int_{(1-2)} \left(\frac{dQ}{T}\right)_{\text{irr}}, \tag{3-147}$$

d'où, sous forme différentielle :

$$dS > \frac{dQ}{T}. \tag{3-148}$$

Soulignons une fois de plus que cette relation est valable pour toute transformation irréversible de n'importe quel système. Donc, si un système isolé (pour lequel, par définition, $dQ_{\text{sys}} = 0$) est le siège d'une transformation irréversible, on a pour ce système d'après (3-133) :

$$dS_{\text{sys}} > 0,$$

c'est-à-dire, qu'*une transformation irréversible a pour effet d'accroître l'entropie d'un système isolé.*

Pour une transformation réversible, la relation (3-115)

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

signifie que *l'entropie d'un système isolé* ($dQ_{\text{sys}} = 0$) *reste constante lorsque celui-ci parcourt une transformation réversible* :

$$dS_{\text{sys}} = 0.$$

Ainsi, *quelles que soient les transformations que décrit un système isolé, son entropie ne peut pas décroître* :

$$dS_{\text{sys}} \geqslant 0; \tag{3-149}$$

le signe d'égalité correspond ici aux transformations réversibles et le signe d'inégalité aux transformations irréversibles.

Il en résulte la conclusion importante (déjà mentionnée plus haut au par. 3-2) : un système isolé qui a atteint un état d'équilibre reste dans cet état, c'est-à-dire qu'il est incapable de changements d'état spontanés. En effet, toute transformation spontanée est une transformation irréversible, c'est-à-dire, évoluant avec une augmentation de l'entropie. Or, l'entropie d'un système isolé passe par son

maximum à l'état d'équilibre et, par conséquent, un système isolé en équilibre ne peut subir aucune transformation spontanée.

Ainsi, les transformations spontanées d'un système isolé se poursuivent jusqu'au moment où l'entropie du système atteint sa valeur maximale. Dès que le système atteint un état d'équilibre auquel correspond la plus grande valeur de son entropie, les transformations spontanées cessent et il reste en état d'équilibre.

Les relations (3-115) et (3-148) peuvent être réunies sous forme d'une inégalité:

$$dS \geqslant \frac{dQ}{T}. \tag{3-150}$$

On reconnaîtra dans cette relation, valable pour les transformations réversibles (avec le signe d'égalité) et les transformations irréversibles (avec le signe d'inégalité) d'un système quelconque, l'expression analytique du deuxième principe de la thermodynamique. L'inégalité (3-149) est un cas particulier de l'inégalité générale (3-150) écrite pour un système isolé ($dQ_{sys} = 0$).

3-8. Equation générale de la thermodynamique

On a montré au paragraphe précédent que le deuxième principe de la thermodynamique s'exprimait analytiquement par l'équation (3-150)

$$dS \geqslant \frac{dQ}{T},$$

dans laquelle le signe d'égalité correspond aux transformations réversibles et le signe d'inégalité aux transformations irréversibles.

Cette équation peut être mise sous la forme

$$T\,ds \geqslant dQ \tag{3-151}$$

et, respectivement, pour l'unité de masse de substance:

$$T\,ds \geqslant dq. \tag{3-152}$$

Rappelons que d'après l'équation du premier principe de la thermodynamique

$$dQ = dU + dL,$$

et pour l'unité de masse de substance

$$dq = du + dl,$$

ou, ce qui revient au même,

$$dQ = dU + p\,dV + dL^*,$$

et pour l'unité de masse de substance

$$dq = du + p\,dv + dl^*.$$

En portant les valeurs de dQ et dq tirées de ces équations respectivement dans les équations (3-151) et (3-152), on obtient

$$T\,dS \geqslant dU + dL \tag{3-153}$$

et

$$T\,ds \geqslant du + dl, \tag{3-154}$$

ainsi que, respectivement,

$$T\,dS \geqslant dU + p\,dV + dL^* \tag{3-155}$$

et

$$T\,ds \geqslant du + p\,dv + dl^*. \tag{3-156}$$

Ces dernières relations sont les deux formes de ce que l'on appelle l'*équation générale de la thermodynamique*.

Si le seul travail effectué par le système est un travail de détente, les équations (3-155) et (3-156) prennent la forme:

$$T\,dS \geqslant dU + p\,dV \tag{3-157}$$

et

$$T\,ds \geqslant du + p\,dv. \tag{3-158}$$

Dans la suite de cet ouvrage, nous utiliserons ces équations principalement pour des systèmes en état d'équilibre. Pour de tels systèmes, les deux formes de l'équation thermodynamique générale peuvent se mettre sous la forme:

$$T\,dS = dU + p\,dV \tag{3-159}$$

et

$$T\,ds = du + p\,dv. \tag{3-160}$$

3-9. Entropie et probabilité thermodynamique

La signification physique de l'entropie présente un grand intérêt. Le mérite dans l'étude de cette question revient à L. Boltzmann qui a établi l'existence d'une relation univoque entre la valeur de l'entropie d'une substance dans un état donné et la probabilité thermodynamique de cet état. Examinons de plus près ce problème. Commençons par rappeler brièvement la notion de probabilité mathématique et celle de probabilité thermodynamique d'un état.

Probabilité mathématique (ou *attente mathématique*) est le rapport du nombre de cas favorables au nombre de cas équiprobables.

Illustrons ceci par un exemple. Supposons que 20 billes, 10 noires et 10 rouges, se trouvent dans une urne. Supposons aussi que chacune de ces 20 billes peut être retirée de l'urne avec la même probabilité. Dans le langage de la théorie des probabilités, cela signifie qu'en retirant une bille de l'urne, on est en présence de 20 cas également probables. On demande de déterminer la probabilité mathématique pour qu'une bille rouge soit retirée de l'urne.

Puisque 10 des 20 billes sont rouges et vu qu'en retirant n'importe laquelle des billes rouges nous satisfaisons à la condition initiale, il est évident que nous disposons de 10 cas favorables équiprobables. Alors, par définition, la probabilité mathématique pour qu'une bille rouge soit retirée de l'urne vaut:

$$W_r = \frac{10}{20} = 0{,}5.$$

Il convient de remarquer que la probabilité mathématique s'exprime toujours par une fraction propre, parce que, de toute évidence, le nombre de cas favorables est toujours inférieur au nombre total de cas possibles. Si le nombre de cas favorables est égal à celui de cas équiprobables on est en présence d'un événement certain caractérisé par $W_r = 1$.

Reprenons notre exemple. Admettons que 5 des 10 billes rouges portent une raie. Posons-nous le problème de déterminer la probabilité mathématique pour qu'une bille rouge rayée soit retirée de l'urne contenant 20 billes.

La résolution de ce problème peu compliqué peut être abordée de différentes manières. On peut, par exemple, déterminer tout de suite le nombre de cas favorables et donc la probabilité mathématique cherchée. Il est évident que le nombre de cas équiprobables est égal, comme auparavant, au nombre de billes se trouvant dans l'urne, c'est-à-dire à 20, tandis que le nombre de cas favorables à celui des billes rouges rayées, c'est-à-dire à 5. Alors, la probabilité mathématique pour qu'une bille rouge rayée soit retirée de l'urne a pour valeur:

$$W_{r.ray.} = \frac{5}{20} = 0{,}25.$$

Il existe un autre procédé pour résoudre ce problème. On détermine tout d'abord la probabilité pour qu'une bille rouge soit retirée de l'urne. Ce problème a été déjà résolu:

$$W_r = \frac{10}{20} = 0{,}5.$$

Ensuite, on peut déterminer la probabilite pour que la bille rouge retirée de l'urne soit rayée. Dans ces conditions, le nombre de cas équiprobables est égal au nombre de billes rouges, c'est-à-dire à 10, tandis que le nombre de cas favorables est égal à celui des billes rouges rayées, donc à 5. Il en résulte que la probabilité mathématique pour que la bille rouge retirée de l'urne soit une bille rayée a pour valeur:

$$W_{ray.} = \frac{5}{10} = 0{,}5.$$

Si l'on multiplie maintenant les probabilités mathématiques W_r et W_{ray}, on obtient la probabilité mathématique cherchée $W_{r.\,ray.}$:

$$W_{r.ray.} = W_r \cdot W_{ray} = 0{,}5 \cdot 0{,}5 = 0{,}25.$$

Ce dernier exemple confirme la loi générale de la théorie des probabilités d'après laquelle la probabilité mathématique d'un événement composé (dans notre exemple, la probabilité pour qu'une bille rouge rayée soit retirée de l'urne) est égale au produit des probabilités mathématiques des événements simples qui le composent (dans l'exemple considéré c'est la probabilité pour que la bille retirée soit rouge et la probabilité pour que la bille rouge retirée de l'urne soit une bille rayée).

La théorie des probabilités permet de résoudre toute une série de problèmes bien intéressants. Considérons à titre d'exemple le problème suivant. Trois tireurs A, B et C font feu à la fois. L'habilité du tireur A est caractérisée en moyenne par quatre coups au but sur cinq, celle du tireur B par trois coups au but sur quatre et enfin celle du tireur C par deux coups au but sur trois. On demande de déterminer la probabilité mathématique pour que les tireurs A et B atteignent leurs buts et que le tireur C manque le sien.

Supposons tout d'abord que le résultat du tir nous est inconnu. Déterminons à partir de cette condition la probabilité pour que les tireurs B et C touchent leurs buts et que le tireur A manque le sien. D'après les hypothèses du problème et vu ce qui précède, on peut conclure que la probabilité mathématique d'un tel événement composé doit être égale à:

$$W_A = \frac{3}{4} \cdot \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{5} = \frac{6}{60}.$$

La probabilité mathématique pour que les tireurs A et C atteignent leurs buts et que le tireur B manque le sien aura pour valeur:

$$W_B = \frac{4}{5} \cdot \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{4} = \frac{8}{60}.$$

Et, enfin, la probabilité mathématique de l'événement où les tireurs A et B touchent leurs buts et le tireur C manque le sien, sera:

$$W_C = \frac{4}{5} \cdot \frac{3}{4} \cdot \frac{1}{3} = \frac{12}{60}.$$

Utilisons maintenant la condition initiale selon laquelle on connaît, qu'après la salve des tireurs A, B et C on n'a constaté sur la cible que deux coups au but. Il en résulte, qu'un coup raté de l'un des trois tireurs est un événement certain et, par conséquent, le cas de trois coups au but est exclu. Désignons par W'_C la probabilité mathématique de l'événement où les tireurs A et B touchent le but et le tireur C le manque, à condition qu'un coup raté de l'un d'eux soit un événement certain. La probabilité mathématique W'_C, dont on demande de déterminer la valeur, sera autant de fois supérieure à W_C que l'unité est supérieure à la somme $(W_A + W_B + W_C)$ parce que le coup manqué de l'un des tireurs est un événement certain et que l'attente mathématique d'un événement certain est égale à l'unité.

On peut donc écrire:

$$\frac{W'_C}{W_C} = \frac{1}{W_A + W_B + W_C},$$

d'où

$$W'_C = \frac{W_C}{W_A + W_B + W_C} = \frac{\frac{12}{60}}{\frac{6}{60} + \frac{8}{60} + \frac{12}{60}} = \frac{6}{13}.$$

Prenons encore un exemple qui concerne, cette fois, directement la thermodynamique. Supposons qu'un récipient, dont le volume est mentalement divisé en deux parties égales, renferme une seule molécule en mouvement chaotique

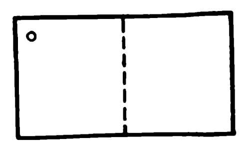


Fig. 3-19.

(fig. 3-19). Quelle est la probabilité mathématique pour qu'à un instant donné la molécule se trouve dans la moitié gauche du récipient? Puisque, par hypothèse, les moitiés gauche et droite ont le même volume et le séjour de la molécule en n'importe quel point du récipient est également probable, la probabilité mathématique vaut:

$$W_1 = \frac{1}{2}.$$

Si le récipient renfermait deux molécules au lieu d'une seule, la probabilité mathématique pour que ces deux molécules se trouvent dans la même moitié, par exemple dans la moitié gauche, du récipient devrait être égale à:

$$W_2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} = \left(\frac{1}{2}\right)^2.$$

Par analogie, nous aurions $W_3 = (1/2)^3$ pour trois molécules, $W_4 = (1/2)^4$ pour quatre molécules et ainsi de suite. Dans le cas où le récipient renferme N molécules, la probabilité pour que toutes ces molécules se trouvent dans une seule moitié du récipient a pour valeur: $W_N = (1/2)^N$. Etant donné que N s'exprime toujours par un très grand nombre, la probabilité mathématique W_N sera toujours un nombre très petit * et par conséquent, la probilité d'une augmentation spontanée de la pression dans l'une des moitiés du récipient sera faible.

Ce dernier exemple est particulièrement instructif. Nous avons vu au par. 3-3 que l'un des énoncés les plus généraux du deuxième principe de la thermodynamique est le suivant: les transformations spontanées sont irréversibles. Il découle de cet énoncé que les transformations qui se produisent d'elles-mêmes, par exemple la diffusion d'un gaz, le passage de la chaleur d'un corps plus chaud sur un corps moins chaud pour une différence de température finie, la détente d'un gaz sans production de travail extérieur, etc., sont des transformations irréversibles. En effet, on sait très bien que le phénomène de séparation d'un mélange gazeux (le phénomène inverse de la diffusion) ne se produit jamais de lui-même, c'est-à-dire qu'il ne se fait jamais sans une transformation simultanée de compensation; il est, par exemple, tout à fait inconcevable que l'air contenu dans un récipient quelconque se sépare spontanément en azote et en oxygène. De même, sont inconcevables le passage spontané de la chaleur d'un corps moins chaud sur un corps plus chaud ou la compression spontanée d'un gaz.

Nous avons vu plus haut qu'à la suite d'une transformation irréversible, dont un système isolé est le siège, l'entropie de ce système évolue en croissant. Si l'on avait réussi à réaliser cette transformation irréversible en sens inverse, l'entropie du système aurait dû diminuer. Or, comme nous le savons, ceci est pratiquement irréalisable.

La probabilité mathématique pour qu'une transformation spontanée évolue dans le sens de la diminution de l'entropie du système isolé considéré est tellement petite qu'en pratique les transformations de ce genre ne se réalisent jamais. Nous nous en sommes convaincus en déterminant la probabilité mathématique de la compression spontanée d'un gaz.

Ainsi, tout laisse à supposer qu'entre entropie et probabilité il y a une relation. Nous verrons par la suite que cette hypothèse est justifiée et nous établirons la nature de cette relation.

Cependant, avant d'aborder cette question, il est nécessaire de considérer les notions d'état macroscopique, d'état microscopique et de probabilité thermodynamique d'état.

L'état macroscopique ou le *macroétat* d'un système est défini par les paramètres thermodynamiques de ce système: la pression, la température, le volume spécifique, l'énergie interne, etc. Puisque pour déterminer tous les paramètres d'un système constitué d'une substance pure il suffit, en principe, de connaître deux d'entre eux, le macroétat d'un système est entièrement défini par deux paramètres thermodynamiques quelconques, v et u, par exemple. On voit donc, qu'en parlant plus haut de l'état thermodynamique ou tout simplement de l'état d'un système, nous avions en vue justement son état macroscopique.

L'état microscopique ou le *microétat* d'un système est déterminé par l'ensemble des paramètres qui définissent l'état de chacune des molécules composant ce système: vitesse, position dans l'espace, etc. Il serait donc incorrect d'entendre par microétat l'état d'une seule molécule quelconque. Répétons que le microétat est déterminé par l'ensemble des paramètres de toutes les molécules du système.

---

* Rappelons qu'une kilomole de gaz contient $6 \cdot 10^{26}$ molécules (le nombre d Avogadro). Donc, la probabilité mathématique pour que ces molécules ne se trouvent que dans une moitié du volume qu'elles peuvent occuper est infime:

$$W_N = \left(\frac{1}{2}\right)^{N_\mu} = 10^{N_\mu \lg \frac{1}{2}} \approx 10^{-1,8 \cdot 10^{26}}.$$

On conçoit sans peine qu'à un même état macroscopique d'un système peut correspondre un grand nombre de microétats différents. Considérons un exemple simple. Soit un système constitué d'un gaz au repos, contenu dans un récipient de volume constant. Admettons, comme il a été dit ci-dessus, que le macroétat de ce système est déterminé par les valeurs de v et u. Or, la constance de l'énergie interne du système ne détermine pas encore la nature de la distribution de l'énergie entre les molécules distinctes, c'est-à-dire un microétat donné. En effet, à ce macroétat peut correspondre un microétat tel que toutes les molécules du système possèdent la même énergie et la somme des énergies des molécules soit égale à l'énergie interne du système. Pourtant, au même état macroscopique peuvent correspondre d'autres microétats. On peut admettre d'autre part qu'une moitié des molécules possèdent une énergie deux fois plus élevée que celle des molécules de l'autre moitié, mais si les molécules sont mélangées entre elles et que leur énergie totale soit égale, comme auparavant, à l'énergie interne du système, ce nouveau microétat correspondra au même état macroscopique.

Ainsi, le seul raisonnement sur la répartition d'énergie entre les molécules permet d'établir qu'à un seul et même état macroscopique correspond un nombre extrêmement grand de microétats différents. En outre, on doit avoir en vue que les différences entre les microétats ne sont pas toujours conditionnées par une répartition de l'énergie entre les molécules; elle peut tenir à d'autres facteurs, tels que la distribution des molécules dans l'espace, les valeurs absolues et les directions de leurs vitesses.

Il importe aussi de souligner que la constance de l'état macroscopique n'implique nullement celle du microétat. Par suite du mouvement chaotique des molécules et de leurs collisions continues, à chaque instant correspond une certaine répartition de l'énergie entre les molécules et donc un microétat déterminé. Du fait qu'aucun microétat n'est avantagé par rapport aux autres, il se produit un changement continu de microétats. Certes, en principe, il se peut que soit atteint un nouveau microétat correspondant à un nouvel état macroscopique différent du précédent. Par exemple, il est possible que l'une des moitiés du récipient contienne des molécules possédant une plus grande énergie que les molécules se trouvant dans l'autre moitié. Alors, nous serions en présence d'un nouveau macroétat; dans ce nouveau macroétat la température d'une partie du gaz serait supérieure à celle de l'autre.

Il ne faut pas croire qu'un changement continu des microétats du système (un gaz, par exemple) entraîne obligatoirement un changement des macroétats. Généralement, l'un des macroétats possède un très grand nombre de microétats qui le réalisent précisément. Aussi, un observateur extérieur qui ne peut déterminer que la variation des paramètres thermodynamiques, aura-t-il l'impression que le système se trouve dans un état tout à fait inchangé.

Ce qui précède nous amène à la notion de probabilité thermodynamique. On appelle *probabilité thermodynamique* ou *poids statistique d'un macroétat*, le nombre de microétats qui réalisent cet état macroscopique.

A la différence de la probabilité mathématique qui a toujours pour valeur une fraction propre, la probabilité thermodynamique s'exprime par un nombre entier, généralement très grand.

Si un système isolé parcourt une transformation spontanée au terme de laquelle l'état macroscopique change, cela signifie que le nouveau macroétat du système est réalisé par un plus grand nombre d'états microscopiques que le macroétat précédent. Il est donc évident qu'à la suite d'une transformation spontanée la probabilité thermodynamique du système augmente. C'est en partant de ce point de vue que Boltzmann a donné son énoncé du deuxième principe de la thermodynamique: la nature a tendance à passer des états moins probables aux états plus probables.

Le fait que dans un système isolé, les transformations irréversibles spontanées font croître à la fois l'entropie du système et sa probabilité thermodynamique, donne tout lieu de supposer que l'entropie et la probabilité thermodynamique sont des grandeurs interdépendantes

$$S = \varphi (W).$$

Pour établir la relation entre l'entropie et la probabilité thermodynamique nous allons procéder comme suit.

Soient deux systèmes dont les entropies sont respectivement S_1 et S_2 et les probabilités thermodynamiques W_1 et W_2. Supposons que ces deux systèmes constituent un système composé d'entropie S et de probabilité thermodynamique W. On sait que l'entropie jouit, de même que tous les paramètres calorifiques, de la propriété d'additivité:

$$S = S_1 + S_2. \tag{3-161}$$

Quant à la probabilité thermodynamique du système composé, elle a pour expression

$$W = W_1 W_2. \tag{3-162}$$

Cette dernière égalité résulte du fait que chaque microétat de l'un des systèmes, associé à un microétat quelconque de l'autre système, donne un microétat du système composé. Le nombre des divers microétats possibles du système composé réalisant le même état macroscopique, c'est-à-dire la probabilité thermodynamique du système composé, sera égal au nombre de toutes les combinaisons possibles ou, ce qui revient au même, au produit des probabilités thermodynamiques des deux systèmes.

Puisque entre l'entropie et la probabilité thermodynamique de chaque système il existe une même dépendance fonctionnelle: $S_1 = \varphi(W_1)$; $S_2 = \varphi(W_2)$; $S = \varphi(W)$, on peut écrire l'équation suivante:

$$\varphi(W_1 W_2) = \varphi(W_1) + \varphi(W_2). \tag{3-163}$$

La différentiation de cette relation par rapport à W_1 donne:

$$\varphi'(W_1 W_2)\, W_2 = \varphi'(W_1),$$

et par rapport à W_2:

$$\varphi''(W_1 W_2)\, W_1 W_2 + \varphi'(W_1 W_2) = 0$$

ou, puisque $W_1 W_2 = W$,

$$\varphi''(W)\, W + \varphi'(W) = 0.$$

Ainsi, nous avons obtenu une équation différentielle du deuxième ordre dont la variable inconnue est la fonction elle-même. La résolution de cette équation ne soulève pas de grandes difficultés.

On sait que

$$\varphi''(W) = \frac{d\varphi'(W)}{dW},$$

et, par conséquent, notre équation différentielle peut être mise sous la forme:

$$\frac{d\varphi'(W)}{dW} W + \varphi'(W) = 0$$

ou

$$\frac{d\varphi'(W)}{\varphi'(W)} + \frac{dW}{W} = 0.$$

En intégrant cette relation, on obtient:

$$\ln \varphi'(W) + \ln(W) = \text{const}$$

ou encore

$$\varphi'(W)\, W = k.$$

Mais, puisque

$$\varphi'(W) = \frac{d\varphi(W)}{dW},$$

on peut donc écrire

$$\frac{d\varphi(W)}{dW}W=k$$

ou

$$d\varphi(W)=k\frac{dW}{W}.$$

En intégrant, on obtient:

$$\varphi(W) = k \ln W + k_1.$$

Puisque $\varphi(W) = S$, on peut écrire

$$S = k \ln W + k_1. \qquad (3\text{-}164)$$

La constante k_1 de cette dernière équation peut être déterminée de façon très simple. Etant donné que $S = S_1 + S_2$ et $W = W_1W_2$, on peut écrire:

$$k \ln W_1W_2 + k_1 = k \ln W_1 + k_1 + k \ln W_2 + k_1,$$

d'où il résulte que $k_1 = 0$ et, finalement, on obtient

$$S = k \ln W. \qquad (3\text{-}165)$$

Pour déterminer la valeur de la constante k, il faudra effectuer des calculs assez laborieux basés sur la statistique quantique. Nous ne pouvons pas les reproduire dans le présent ouvrage. Indiquons seulement que ces calculs ont permis de découvrir que la constante k n'était rien d'autre que la constante de Boltzmann déjà connue, c'est-à-dire la constante universelle des gaz rapportée à une molécule.

Revenons à notre récipient (voir fig. 3-19) divisé mentalement en deux parties égales et renfermant du gaz possédant les propriétés d'un gaz parfait. Quant à la distribution des molécules de ce gaz entre les deux parties du récipient *, il faut s'attendre, avec le plus haut degré de probabilité, à l'existence d'un cas où la quantité de molécules se trouvant dans la partie gauche du récipient sera égale à leur quantité dans la partie droite du récipient. Pourtant, en réalité, un tel cas où le nombre de molécules est exactement le même dans les deux parties du récipient ne sera réalisé que rarement. Grâce à l'agitation thermique désordonnée des molécules, leur nombre dans la partie gauche du récipient par exemple variera continuellement et ne sera égal qu'en moyenne à la moitié du nombre total de molécules contenues dans le récipient.

A remarquer que le nombre de molécules contenues dans la partie gauche du récipient sera toujours voisin de la moitié du nombre total de molécules; de ce fait, la probabilité de répartition réelle des molécules entre les deux parties égales du récipient, bien que différente de la probabilité maximale d'équirépartition (la probabilité de répartition réelle sera légèrement inférieure à cette dernière), sera toujours très proche d'elle.

La théorie permet même de déterminer l'ordre de grandeur de l'écart à l'état le plus probable. Il s'avère que la valeur des écarts obéit à la loi $\sqrt{N}$. S'agissant du cas considéré cela signifie ce qui suit.

Supposons que le récipient ne renferme que 200 molécules. Une moitié de ce récipient contiendra donc en moyenne 100 molécules. L'écart à cette quantité moyenne aura pour valeur:

$$\Delta N = \pm\sqrt{N} = \pm\sqrt{100} = \pm 10.$$

Cela signifie qu'en règle générale, l'écart ne dépassera pas 10 % de la valeur moyenne. Un pourcentage si élevé s'explique par le fait que le nombre de molécules dans le récipient a été pris très petit.

* On suppose, bien sûr, que le nombre de molécules du gaz est très grand.

Si l'on suppose que le récipient contient non pas 200 mais 10 000 molécules, ΔN sera égal à ± 100 molécules, i.e. à 1 %. Si le nombre de molécules dans le récipient se chiffrait à $2 \cdot 10^{20}$ (ce qui serait toujours très inférieur au nombre de molécules contenues dans 1 molécule-gramme !), cet écart ne dépasserait pas 10^{10} molécules, c'est-à-dire 10^{-8} %. Dans ce dernier cas, l'écart à l'équirépartition serait pratiquement imperceptible.

Soit un gaz absolument isolé du milieu extérieur. Il peut donc être considéré comme un système parfaitement isolé. Avec le temps, ce système fermé arrivera à son état d'équilibre; son entropie atteindra alors sa valeur maximale.

Or, même dans ce dernier cas, le système subira des variations autour de son état d'équilibre ou, comme on les appelle, des *fluctuations*. De l'équation (3-165) il résulte que la valeur maximale de l'entropie correspond à la valeur maximale de la probabilité thermodynamique. Il est donc évident que tous les états du système dus aux fluctuations doivent différer de l'état d'équilibre d'une valeur moindre aussi bien de l'entropie que de la probabilité thermodynamique. Chacun de ces états sera réalisé d'autant plus vite que sa probabilité thermodynamique sera plus proche de la probabilité thermodynamique de l'état d'équilibre.

La valeur relative des fluctuations possibles est d'autant plus grande que les dimensions du système considéré sont plus petites. Les calculs effectués par des physiciens confirment ce fait. Supposons que dans l'air atmosphérique qui nous entoure on a isolé mentalement un petit cube de 1 cm^3 de volume. Au bout de quel intervalle de temps faut-il s'attendre à une variation spontanée de la densité de l'air dans ce volume par suite des fluctuations seulement de 1 % ? Les calculs montrent qu'en toute probabilité un observateur pourrait constater cet événement s'il effectuait des observations étalées sur une période de temps extrêmement grande égale à 10^{140} ans. Pourtant, si le volume du cube isolé mentalement était réduit et pris égal à 0,008 micron cube, les variations de 1 % de la densité de l'air dans ce volume se produiraient très fréquemment, notamment près d'un milliard de fois par seconde.

Peut-on en pratique observer les variations des paramètres thermodynamiques d'un système provoquées par des fluctuations?

De tout ce qui précède, c'est non. Et, un calcul simple le confirme. En effet, désignons par S_m et W_m respectivement l'entropie et la probabilité thermodynamique de l'état d'équilibre et par S et W l'entropie et la probabilité thermodynamique de l'état atteint à la suite des fluctuations. On a évidemment :

$$S_m - S = k \ln \frac{W_m}{W} = 2{,}303\, k \lg \frac{W_m}{W},$$

d'où il vient

$$\frac{W_m}{W} = 10^{\frac{S_m - S}{2{,}303k}}.$$

Admettons que nous sommes encore en mesure de déterminer une différence d'entropie du système égale à 10^{-6} kcal/°C *. Etant donné que $k = 3.28 \cdot 10^{-27}$ kcal/°C, on obtient :

$$\frac{W_m}{W} = 10^{\frac{10^{-6}}{2{,}303 \cdot 3{,}28 \cdot 10^{-27}}} > 10^{200}.$$

L'écart à l'état d'équilibre avec un rapport des probabilités aussi élevé est tellement peu probable, que dans la pratique on n'arrivera bien sûr pas à l'observer. Ceci est d'autant plus vrai, que si un tel état était atteint par le système, le temps de séjour du système dans cet état serait si bref qu'aucun appareil ne pourrait pas l'enregistrer.

* En réalité, on n'arrive pas à déterminer une différence d'entropie si petite parce que l'erreur possible dépasse la valeur de la grandeur à déterminer.

Ainsi, le système se trouvant dans l'état d'équilibre thermodynamique subit tout le temps des variations autour de cet état d'équilibre. Ces variations (écarts à l'état d'équilibre) sont si petites qu'il est pratiquement impossible de les observer. Quant à utiliser les fluctuations à des fins industrielles, cela s'avère également impossible d'un point de vue aussi bien pratique que théorique.

L'interprétation statistique de l'entropie et du second principe de la thermodynamique a constitué un pas en avant dans l'explication du sens physique des événements de la nature. En partant de l'interprétation statistique du second principe de la thermodynamique, Boltzmann a démontré qu'en principe aucun système ne peut se trouver dans un état d'équilibre complet parce qu'il doit forcément subir des fluctuations.

Le second principe de la thermodynamique n'est applicable qu'à des systèmes macroscopiques, c'est-à-dire à des systèmes constitués d'un très grand nombre de particules. Quant au principe postulant l'accroissement de l'entropie dans les transformations irréversibles, il n'est vrai que pour des systèmes macroscopiques isolés. L'extension du principe d'accroissement de l'entropie à des systèmes autres que les systèmes macroscopiques isolés n'est nullement justifiée.

3-10. Réversibilité et production de travail

Un système isolé ne peut produire du travail que dans le cas où il ne se trouve pas dans un état d'équilibre total aussi bien thermique que mécanique. Si l'on exclut le cas de modifications chimiques, la condition nécessaire pour qu'un système isolé puisse effectuer un travail est que les pressions ou les températures des différents corps qui le constituent ne soient pas absolument égales l'une à l'autre. Un système composé de corps soumis à des pressions différentes est hors d'équilibre mécanique. Si un système comporte des corps portés à des températures différentes il est en état de déséquilibre thermique. Seul un système hors d'équilibre est capable de produire du travail. Au fur et à mesure qu'un système isolé produit du travail, il s'approche de son état d'équilibre.

Considérons un système isolé constitué du milieu ambiant dont la température et la pression restent pratiquement invariables et de l'air comprimé ayant la même température que le milieu extérieur mais dont la pression est plus élevée. Un tel système se trouve en état d'équilibre thermique, mais il est en déséquilibre mécanique. Un système pareil peut produire du travail, en déplaçant par exemple, un piston dans le cylindre tant que la pression de l'air ne tombe pas jusqu'à celle du milieu ambiant, c'est-à-dire tant que l'équilibre mécanique du système ne s'est pas établi.

Si le système comprend deux sources de chaleur de températures différentes et un fluide moteur dont l'état initial n'a pas d'importance, nous nous trouvons alors en présence d'un système thermiquement hors d'équilibre, qui peut produire du travail lorsque le fluide moteur parcourt par exemple plusieurs fois le cycle de Carnot. Au terme du cycle de Carnot, non seulement un travail sera effectué, mais une quantité de chaleur bien déterminée sera transportée de la source chaude à la source froide. Il est évident qu'à la suite d'un tel échange de chaleur la température de la source chaude diminuera et

celle de la source froide augmentera *. Avec le temps, les températures des sources calorifiques s'égaliseront, le système atteindra son état d'équilibre thermique et toute production de travail deviendra impossible.

Ainsi, un système isolé ne peut produire du travail qu'en passant d'un état déséquilibré à un état d'équilibre. La quantité de travail produit dépend, comme on le sait, de la transformation qui amène le système à son état d'équilibre.

Le chemin que le système suit pour passer d'un état de déséquilibre à un état d'équilibre est donc loin d'être indifférent pour la valeur du travail produit.

Considérons de nouveau un système hors d'équilibre thermique composé de deux sources de chaleur ayant des températures différentes et d'un fluide moteur. Imaginons-nous que la chaleur est transmise de la source chaude directement à la source froide sans participation du fluide moteur. A la suite d'une telle transformation, les températures de tous les corps du système s'égaliseront entre elles au bout d'un certain temps, le système atteindra l'état d'équilibre thermique et aucun travail ne sera produit en général**. Un tel échange de chaleur (égalisation des températures) sans production de travail doit évoluer nécessairement par une différence de température finie, c'est-à-dire d'une manière irréversible. Le passage du système de l'état de déséquilibre thermique à l'état d'équilibre thermique peut produire, par contre, un travail maximal si le fluide moteur suit plusieurs fois un cycle de Carnot tel que la température maximale du fluide moteur soit égale à la température de la source chaude et la température minimale à celle de la source froide, c'est-à-dire grâce à la réalisation de transformations totalement réversibles.

Si l'on considère un système isolé hors d'équilibre mécanique, constitué, comme dans l'exemple précédent, par le milieu extérieur et de l'air comprimé, le travail maximal produit par le passage de ce système de l'état hors d'équilibre à l'état d'équilibre mécanique ne peut être obtenu que par des transformations totalement réversibles. Supposons que le travail est effectué à l'aide d'une machine à air à piston. Il est clair que, toutes choses étant égales par ailleurs, le travail obtenu sera d'autant plus grand que le frottement entre le piston et les parois du cylindre de la machine sera plus petit. Or, le frottement représente une transformation irréversible typique. Le maximum de travail serait obtenu avec un frottement nul, c'est-à-dire dans une transformation totalement réversible.

Ainsi, de ce qui précède, nous pouvons tirer les conclusions importantes suivantes :

---

* A condition, bien sûr, que les sources de chaleur ne soient pas supposées infiniment grandes. Une telle supposition signifierait que l'apport ou l'emprunt d'une quantité finie de chaleur à la source ne modifierait pas sa température.

** Pour simplifier, on peut se représenter que la température du fluide moteur n'a point varié, étant égale à celle du système en équilibre thermique.

1. Un système isolé n'est capable de produire du travail que dans le cas où il se trouve en état déséquilibré. Dès qu'il atteint son état d'équilibre, il devient incapable de produire du travail.

2. Pour obtenir le plus grand travail possible lorsque le système passe de l'état non équilibré à l'état d'équilibre, il est indispensable que toutes les transformations qui ont lieu dans le système soient totalement réversibles.

On voit donc que la détermination numérique du travail utile maximal * que peut produire un système ou, comme on le dit parfois, la détermination de la capacité de travail est un problème important. Supposons que nous ayons un système isolé constitué du milieu extérieur et d'un corps ou d'un ensemble de corps ayant une pression p et une température T (ou l'un de ces paramètres) différentes de celles du milieu ambiant.

Un tel corps ou ensemble de corps sera appelé par la suite source de travail.

Définissons maintenant avec plus de rigueur les notions de travail, de travail maximal et de travail utile maximal que le système considéré peut produire.

Supposons de même que la température T_0 et la presston p_0 du milieu ambiant sont invariables ou en tout cas qu'elles ne dépendent pas du fait que le milieu reçoit ou cède de la chaleur. Puisque dans le cas général $p \neq p_0$ et $T \neq T_0$, le système isolé considéré est un système hors d'équilibre et donc capable de produire du travail. Essayons de déterminer le travail utile maximal ou autrement dit la capacité de travail du système. Introduisons à cet effet les notations suivantes. Soient U_1 et V_1 respectivement l'énergie interne et le volume de la source de travail à l'état initial hors d'équilibre et U_2 et V_2 l'énergie interne et le volume de la source de travail à l'état final, c'est-à-dire à l'état d'équilibre avec le milieu extérieur. Désignons par p et T la pression et la température initiales de la source de travail et par p_0 et T_0, la pression et la température à l'état final (c'est-à-dire égales à la pression et à la température du milieu extérieur). Désignons par U_{01} l'énergie interne initiale et par U_{02} l'énergie interne finale du milieu extérieur. L'énergie interne totale du système est

$$U'_{sys} = U_1 + U_{01} \quad (3\text{-}166)$$

pour l'état initial hors d'équilibre et

$$U''_{sys} = U_2 + U_{02} \quad (3\text{-}167)$$

pour l'état final d'équilibre.

Le système considéré étant, par définition, un système fermé, il ne peut produire du travail que si son énergie interne diminue:

$$L = U'_{sys} - U''_{sys} \quad (3\text{-}168)$$

---

* Par travail utile on entend la partie du travail produit que nous pouvons utiliser à notre gré.

ou, d'après ce qui a été écrit plus haut,

$$L=(U_1-U_2)+(U_{01}-U_{02}). \qquad (3\text{-}169)$$

D'autre part, un échange de chaleur peut avoir lieu entre la source de travail et le milieu extérieur et en outre, la source de travail peut effectuer un travail sur le milieu extérieur (contre la pression du milieu extérieur). Si l'on désigne par Q_0 la chaleur fournie par la source de travail au milieu extérieur et par L_0 le travail effectué par la source de travail sur le milieu extérieur, l'on a d'après le premier principe de la thermodynamique [l'équation (2-15a)]:

$$U_{02}-U_{01}=Q_0+L_0. \qquad (3\text{-}170)$$

Puisque, par hypothèse, la pression p_0 du milieu extérieur est invariable, on obtient

$$L_0 = p_0\,(V_2 - V_1) \qquad (3\text{-}171)$$

et alors

$$U_{01}-U_{02}= -Q_0-p_0\,(V_2-V_1). \qquad (3\text{-}172)$$

En portant dans la relation (3-169) la valeur de $(U_{01} - U_{02})$ tirée de l'équation (3-172), on obtient:

$$L = (U_1 - U_2) - Q_0 - p_0\,(V_2 - V_1). \qquad (3\text{-}173)$$

Quant à la chaleur cédée par la source de travail au milieu extérieur, il est évident qu'elle est égale au produit de la température invariable T_0 du milieu extérieur par l'accroissement d'entropie $(S_{02} - S_{01})$ de ce milieu:

$$Q_0=T_0\,(S_{02}-S_{01}). \qquad (3\text{-}174)$$

En remplaçant Q_0 dans (3-174) par sa valeur tirée de l'équation (3-173), on obtient:

$$L=(U_1-U_2)-T_0\,(S_{02}-S_{01})-p_0\,(V_2-V_1). \qquad (3\text{-}175)$$

L'équation (3-175) exprime la valeur du *travail utile* effectué par le système isolé lorsqu'il passe de l'état hors d'équilibre à l'état d'équilibre du fait que du travail total produit par le système a été retranchée la quantité $p_0(V_2 - V_1)$ dépensée à la compression du milieu extérieur et ne pouvant, par conséquent, être utilisée à notre gré. Cependant, l'équation (3-175) n'exprime pas encore la valeur du travail utile maximal parce qu'elle n'implique pas la réversibilité obligatoire de toutes les transformations qui ont lieu dans le système.

Pour trouver la valeur du *travail utile maximal* (la capacité de travail) d'un système isolé, il est nécessaire d'employer la proposition disant que les transformations réversibles ne modifient pas l'entropie d'un système isolé. Il en résulte, compte tenu de la propriété d'additivité, que si l'entropie de la source de travail dimi-

nue de $S_1 - S_2$, celle du milieu extérieur doit augmenter de la même quantité, c'est-à-dire pour les transformations réversibles on a:

$$S_{02} - S_{01} = S_1 - S_2. \qquad (3\text{-}176)$$

En tenant compte des équations (3-175) et (3-176), on peut écrire l'expression suivante pour le travail utile maximal du système isolé:

$$L_{\text{utile}}^{\text{max}} = (U_1 - U_2) - T_0(S_1 - S_2) - p_0(V_2 - V_1). \qquad (3\text{-}177)$$

Cette relation montre que la valeur du travail utile maximal est déterminée univoquement par les paramètres initiaux de la source de travail et par les paramètres du milieu extérieur.

Considérons quelques exemples concrets de détermination du travail utile maximal. Sur la fig. 3-20, le point *1* représente l'état initial de la source de travail * et le point *2* correspond aux paramètres p_0, T_0 du milieu extérieur. On voit sur cette figure que les points *1* et *2* appartiennent à la même isotherme (l'isotherme du milieu extérieur) et, de ce fait, l'état initial du système isolé comprenant une source de travail et le milieu extérieur est un état d'équilibre thermique mais non d'équilibre mécanique ($p_1 > p_0$). Quelle est dans ce cas la capacité de travail du système? Ce problème assez simple peut être résolu soit directement d'après l'équation (3-177), soit à l'aide du diagramme *p-v* représenté à la fig. 3-20.

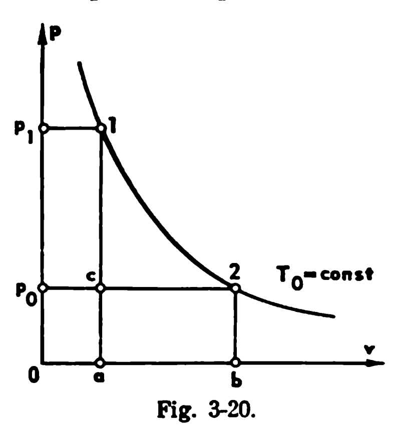


Fig. 3-20.

Utilisons tout d'abord le deuxième procédé de résolution. La capacité de travail du système sera épuisée dès que la source de travail passera de l'état initial *1* à l'état *2*, c'est-à-dire dès que le système isolé atteindra son état d'équilibre. Pour que le système effectue le plus grand travail possible, il est nécessaire que l'évolution réalisant le passage de la source de travail de l'état *1* à l'état *2* soit totalement réversible. Il convient donc de déterminer avant tout la transformation réversible (ou l'ensemble des transformations réversibles) que doit éventuellement subir la source de travail lors du passage de l'état *1* à l'état *2*.

Vu que le système isolé considéré ne comporte qu'une seule source de chaleur de température invariable, à savoir le milieu extérieur, une transformation réversible de ce dernier est envisageable soit en l'absence d'échange de chaleur entre lui et la source de travail (une

* Supposons, pour simplifier le problème, que la source de travail possède les propriétés d'un gaz parfait.

détente adiabatique ou une compression adiabatique de la source de travail), soit pour un échange de chaleur entre lui et la source de travail, mais nécessairement à la température invariable T_0 du milieu extérieur (une détente isotherme ou une compression isotherme de la source de travail à la température T_0). Dans toutes les autres transformations possibles il y aura obligatoirement un échange de chaleur entre la source de travail et le milieu extérieur pour une différence finie de température, de sorte qu'il sera impossible de réaliser une transformation réversible. Cela signifie que la seule transformation réversible possible entre les états *1* et *2* est la détenta du gaz suivant l'isotherme T_0. Le travail effectué par la source de travail au cours de cette transformation est donné par l'aire *1-2-b-a-1* (fig. 3-20).

Cependant nous ne pourrons utiliser à notre guise tout le travail produit: une partie, plus exactement celle qui est équivalente à l'aire *a-c-2-b-a*, est inévitablement dépensée au déplacement du milieu (elle est produite contre la pression invariable p_0 du milieu extérieur). La valeur maximale du travail utile est donc égale à la différence entre le travail total effectué par le système et le travail dépensé pour le déplacement du milieu extérieur. Ce travail utile maximal est représenté par l'aire *1-2-c-1*.

On obtient sans peine le même résultat à l'aide de l'équation (3-177). Puisque, par hypothèse, la source de travail possède, dans l'exemple considéré, les propriétés d'un gaz parfait et que la température de la source de travail a la même valeur T_0 dans les états *1* et *2*, l'énergie interne de la source de travail est aussi la même dans les deux états, si bien que le premier terme du second membre de l'équation (3-177) est nul. Le deuxième terme de cette équation représente la quantité de chaleur fournie à la source de travail dans la transformation isotherme à la température T_0, quantité qui est égale au travail produit dans cette transformation (l'énergie interne reste inchangée!). L'entropie de la source de travail augmente au cours de la détente isotherme (apport de chaleur!), $S_2 > S_1$, de ce fait, le deuxième terme de l'équation (3-177) sera positif. Il sera numériquement égal à l'aire *1-2-b-a-1* de la fig. 3-20. Quant au dernier terme de l'équation (3-177), il sera négatif ($V_2 > V_1$) et numériquement égal à l'aire *a-c-2-b-a*. Ainsi $L_{utile}^{max} =$ $=$ (aire *1-2-b-a-1*) — (aire *a-c-2-b-a*) $=$ (aire *1-2-c-1*), ce qui coïncide, comme il fallait s'y attendre, avec le résultat obtenu auparavant.

Considérons un deuxième exemple. Soit un système isolé composé, comme dans l'exemple précédent, d'une source de travail possédant les propriétés d'un gaz parfait et du milieu extérieur. L'état initial de la source de travail est caractérisé par le point *1* sur le diagramme *p-v* de la fig. 3-21 (pression $p = p_0$, température T_1). Admettons, comme dans l'exemple précédent, que le système évoluera jusqu'à l'instant où son équilibre se sera établi. Dans ces conditions, le point *2* caractérise de nouveau l'état de la source de travail à une

pression et une température égales à celles du milieu extérieur, c'est-à-dire l'état où la source de travail est en équilibre avec le milieu extérieur. Tout d'abord, il est nécessaire de déterminer une voie possible d'évolution réversible réalisant le passage de la source de travail de l'état *1* à l'état *2*. On a déjà dit plus haut que les seules transformations réversibles possibles dans le cas d'un système comportant une unique source de chaleur de température invariable (le milieu extérieur de température T_0) étaient une transformation adiabatique et une transformation isotherme à la température T_0. Ainsi, la seule évolution réversible pouvant réaliser le passage de la source de travail de l'état *1* à l'état d'équilibre avec le milieu extérieur *2* est une détente adiabatique à partir de l'état initial jusqu'à l'état caractérisé par la température du milieu extérieur (l'adiabatique *1-a* de la fig. 3-21) et suivie d'une compression à la température invariable T_0 (l'isotherme *a-2*).

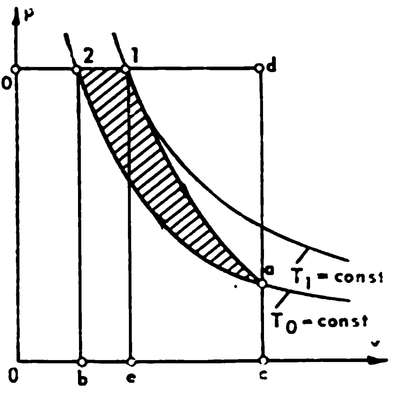


Fig. 3-21.

La valeur maximale du travail utile peut être déterminée, comme dans l'exemple précédent, de deux procédés: soit d'après l'équation (3-177), soit à l'aide du diagramme *p-v* (fig. 3-21). Choisissons d'abord le second. Etant donné qu'au cours de la détente adiabatique *1-a* la pression de la source de travail est constamment inférieure à la pression p_0 du milieu extérieur *, le travail produit par le gaz dans cette transformation est équivalent à l'aire *1-a-c-e-1* et est inférieur au travail mesuré par l'aire *1-d-c-e-1*, qu'il faut dépenser pour la compression du milieu extérieur. Cela signifie que dans le cas considéré non seulement aucun travail utile ne peut être produit mais au contraire, pour réaliser la transformation *1-a*, il est nécessaire de dépenser un travail numériquement égal à l'aire *1-d-a-1*. On peut s'imaginer que le travail nécessaire à la réalisation de cette transformation soit emprunté temporairement, à une source extérieure au système considéré. La réalisation de la compression isotherme *a-2* nécessite une dépense de travail équivalente à l'aire *a-2-b-c-a*. Ce travail peut être effectué par le milieu extérieur dont la pression invariable p_0 est constamment supérieure à celle de la source de travail **. De plus, le travail susceptible d'être produit par le milieu extérieur en cas d'une diminution de volume du système correspondant à la compression isotherme *a-2* est supérieur au travail qu'on

* Sauf le point initial *1* en lequel la pression de la source de travail est égale à la pression p_0 du milieu extérieur.

** Excepté le point final *2* en lequel ces deux pressions sont égales.

doit dépenser pour la compression isotherme de la source de travail, la différence étant équivalente à l'aire *d-a-2-d*. Il est évident que la valeur cherchée du travail utile maximal sera égale à la différence entre le travail excédentaire qui est équivalent à l'aire *d-a-2-d* et le travail emprunté auparavant à la source extérieure qui est équivalent à l'aire *1-d-a-1*, c'est-à-dire:

$$L_{\text{utile}}^{\max} = (\text{aire } d\text{-}a\text{-}2\text{-}d) - (\text{aire } 1\text{-}d\text{-}a\text{-}1) = (\text{aire } 1\text{-}a\text{-}2\text{-}1).$$

Comme dans l'exemple précédent, la valeur de $L_{\text{utile}}^{\max}$ peut être déterminée directement à partir de l'équation (3-177).

Le premier terme $(U_1 - U_2)$ de cette équation fournit le travail de détente adiabatique entre les températures T_1 et T_0, quelles que soient les pressions initiale et finale *. Ce travail sera positif et équivalent à l'aire *1-a-c-e-1*.

Le deuxième terme de l'équation (3-177) représente la quantité de chaleur fournie au milieu extérieur par la source de travail. Etant donné qu'au cours de la détente adiabatique réversible *1-a* l'entropie de la source de travail ne varie pas, on a $S_1 = S_2$ et, par conséquent,

$$T_0(S_1 - S_2) = T_0(S_a - S_2). \qquad (3\text{-}178)$$

La quantité de chaleur fournie (ou empruntée) à un gaz parfait dans une transformation isotherme est égale au travail de détente ou au travail de compression effectué. De ce fait, la chaleur empruntée à la source de travail au cours de la compression isotherme *a-2* est égale au travail qui équivaut à l'aire *a-2-b-c*. Puisque $S_a = S_1 < S_2$ (pendant la compression *a-2*, la source de travail fournit de la chaleur et donc son entropie diminue), le deuxième terme de l'équation (3-177) sera positif.

Enfin, le dernier terme $p_0(V_2 - V_1)$ de l'équation (3-177) sera aussi positif, comme le montre la fig. 3-21, et équivalent en valeur absolue à l'aire *1-2-b-e-1*. On peut donc écrire $L_{\text{utile}}^{\max} = (\text{aire } 1\text{-}a\text{-}c\text{-}e\text{-}1) + (\text{aire } 1\text{-}2\text{-}b\text{-}c\text{-}1) - (\text{aire } a\text{-}2\text{-}b\text{-}c\text{-}a) = (\text{aire } 1\text{-}a\text{-}2\text{-}1)$.

On voit que dans l'exemple considéré le système effectue un travail pendant la production duquel le volume occupé par la source de travail diminue, alors que celui occupé par le milieu extérieur augmente respectivement.

Sur les fig. 3-22 et 3-23 les aires hachurées représentent aussi les valeurs du travail utile maximal pour deux autres exemples. Dans le premier cas (fig. 3-22), l'état initial du système est caractérisé par un déséquilibre aussi bien thermique que mécanique parce que

---

* Rappelons que dans notre exemple il s'agit d'une source de travail possédant les propriétés d'un gaz parfait; l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température [et est indépendante de la pression, cf. équation (2-35)]. Comme il a été indiqué plus haut, dans une transformation adiabatique le travail est produit grâce à la variation de l'énergie interne.

la température et la pression de la source de travail sont respectivement supérieures à T_0 et p_0 du milieu extérieur. Dans le deuxième cas (fig. 3-23), le système est aussi en déséquilibre thermique et mécanique à l'état initial mais avec $T_1 < T_0$ et $p_1 < p_0$. Dans les deux cas on détermine le travail utile maximal en procédant de la même façon.

La notion de travail utile maximal (notion de capacité de travail) de la chaleur a une importance pratique encore plus grande que celle de travail utile maximal (de capacité de travail) d'un système isolé.

Quand nous parlons de la capacité de travail de la chaleur, le système isolé doit être considéré comme étant constitué par deux

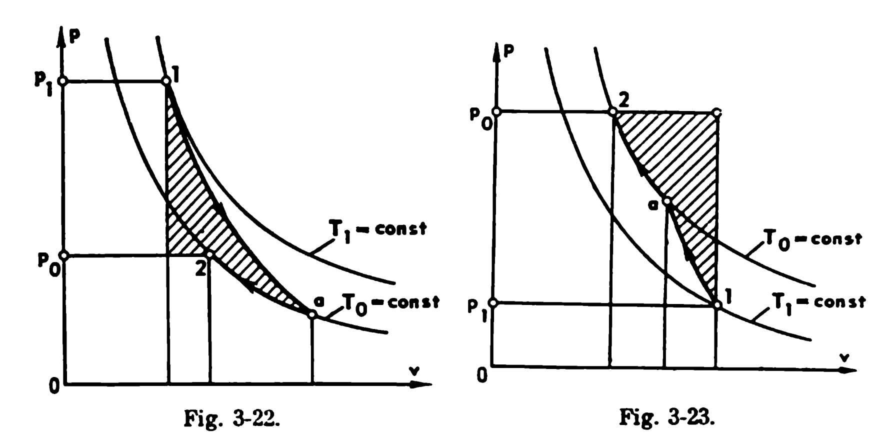


Fig. 3-22. Fig. 3-23.

sources de chaleur (une chaude et une froide) et d'un fluide moteur qui décrit un cycle. Admettons, comme précédemment que la source froide est représentée par le milieu extérieur caractérisé par les paramètres pratiquement invariables T_0 et p_0. En qualité de source chaude nous allons prendre (pas toujours) une source infiniment grande, ayant donc une température invariable T_1.

On appelle *capacité de travail de la chaleur* empruntée à la source chaude de température T_1 le travail utile maximal susceptible d'être obtenu grâce à cette chaleur à condition que la source froide soit constituée d'un milieu extérieur de température T_0. Convenons de désigner ce travail utile maximal de la chaleur par L'^{max}_{utile}.

Rappelons que la partie de chaleur empruntée à la source chaude et susceptible d'être transformée en travail au cours du cycle est d'autant plus élevée que la différence entre les températures des sources chaude et froide est plus grande.

Il importe de concevoir clairement, que le fluide moteur subissant une transformation fermée (un cycle), son énergie interne ne varie pas au terme du cycle et donc toute production de travail sera le fait de la chaleur Q_1 fournie au fluide moteur par la source chaude. Il importe de remarquer que la capacité de travail de la chaleur ne

dépend pas de la pression p_0 du milieu extérieur parce que, le volume du fluide moteur étant inchangé après la transformation fermée, le milieu extérieur ne subit en définitive ni compression ni détente et tout le travail produit par le fluide moteur pendant le cycle peut être utilisé à notre guise, c'est-à-dire est un travail utile. La fraction de chaleur Q_1 transformée en travail dans le cycle est d'autant plus grande que le rendement du cycle est plus élevé.

Comme il a été montré plus haut, pour un intervalle de température donné, c'est un cycle de Carnot réversible qui possède le plus haut rendement. Cela signifie que le travail utile maximal d'une certaine quantité de chaleur Q_1 empruntée à la source chaude de température T_1 peut être obtenu dans le cas où le système considéré décrit un cycle de Carnot réversible.

Il s'ensuit que

$$L'^{max}_{utile} = Q_1 \eta_{th}^{cy.C.r.} = Q_1 \left(1 - \frac{T_0}{T_1}\right), \tag{3-179}$$

où $\eta_{th}^{cy.C.r.}$ est le rendement du cycle de Carnot réversible réalisé dans l'intervalle de température $T_1 - T_0$.

Cette équation montre que la capacité de travail de la chaleur est d'autant plus grande que le rapport T_0/T_1 est plus petit. Dans le cas où les températures des sources de chaleur sont égales ($T_0 = T_1$), la capacité de travail de la chaleur est nulle.

Si un cycle irréversible est réalisé entre les deux sources de chaleur considérées, le travail utile de la chaleur empruntée à la source chaude sera inférieur au travail utile maximal (à la capacité de travail) de la chaleur puisque, rappelons-le, le rendement thermique de tout cycle irréversible est toujours inférieur au rendement thermique d'un cycle de Carnot réversible.

On a indiqué précédemment que le travail utile effectué par un système isolé (ou par la chaleur empruntée à la source chaude) n'est maximal que si le système est le siège de transformations réversibles. Soulignons une fois de plus que toute irréversibilité aura pour résultat une diminution du travail utile qui peut être produit par le système. Dans ces conditions, il est évident que le travail utile du système (ou le travail utile de la chaleur) sera d'autant plus petit que l'irréversibilité des transformations sera plus grande, l'irréversibilité se mesurant par l'accroissement d'entropie du système isolé considéré. Aussi, entre la diminution de la valeur du travail utile (ou, comme on le dit parfois, la perte de capacité de travail) et l'accroissement de l'entropie du système dû à l'irréversibilité doit-il exister une relation univoque. Le mode de cette dépendance n'est pas difficile à déterminer.

On a établi plus haut que la valeur du travail utile effectué par un système isolé constitué d'une source de travail et du milieu extérieur est fournie dans le cas de transformations irréversibles, par l'équation (3-175):

$$L_{utile} = (U_1 - U_2) - T_0 (S_{02} - S_{01}) - p_0 (V_2 - V_1)$$

et la valeur du travail utile maximal de ce système est donnée par l'équation (3-177):

$$L_{\text{utile}}^{\max} = (U_1 - U_2) - T_0 (S_1 - S_2) - p_0 (V_2 - V_1),$$

où S_{01} et S_{02} sont respectivement les valeurs initiale et finale de l'entropie du milieu extérieur et S_1 et S_2 les valeurs initiale et finale de l'entropie de la source de travail.

Il est évident que pour les transformations réversibles d'un système isolé on a

$$S_{02} - S_{01} = S_1 - S_2,$$

car l'entropie du système isolé tout entier ne doit pas varier dans ce cas.

Puisque l'équation (3-175) est écrite pour L_{utile}, c'est-à-dire pour les transformations irréversibles du système et l'équation (3-177) pour $L_{\text{utile}}^{\max}$, donc pour le cas où le système ne subit que des transformations réversibles, on a

$$(S_{02} - S_{01}) > (S_1 - S_2)$$

et

$$L_{\text{utile}}^{\max} - L_{\text{utile}} = T_0 [(S_{02} - S_{01}) - (S_1 - S_2)] = T_0 \Delta S_{\text{sys}}, \quad (3\text{-}180)$$

où $\Delta S_{\text{sys}} = [(S_{02} - S_{01}) - (S_1 - S_2)]$ est l'accroissement d'entropie du système à la suite de ses transformations irréversibles.

Soulignons une fois de plus que $L_{\text{utile}}^{\max}$ est le travail utile maximal que puisse effectuer le système isolé considéré si les transformations amenant ce système à l'équilibre se produisent de façon réversible (la capacité de travail du système), alors que L_{utile} représente la valeur du travail que produit le même système dans le cas où il parcourt des transformations irréversibles. La différence de ces quantités donne la perte de capacité de travail (perte d'énergie utilisable) du système, entraînée par l'irréversibilité des transformations. Il ressort de l'équation (3-180) que la perte de capacité de travail du système est d'autant plus grande que le degré d'irréversibilité de ces transformations, c'est-à-dire la grandeur ΔL_{sys}, est plus élevé.

L'équation (3-180) est une équation universelle, notamment pour un système isolé constitué de deux sources de chaleur et d'un fluide moteur qui décrit un cycle.

En effet, le travail utile d'une certaine quantité de chaleur Q_1 empruntée à la source chaude peut être représenté comme étant égal à la différence entre Q_1 et la quantité de chaleur Q_2 cédée pendant le cycle à la source froide:

$$L'_{\text{utile}} = Q_1 - Q_2. \quad (3\text{-}181)$$

Puisque, par convention, la température de la source froide (du milieu extérieur) T_0 est invariable, la valeur de Q_2 a pour expression:

$$Q_2 = T_0 \Delta S_{\text{fr}}. \quad (3\text{-}182)$$

d'où

$$L'_{\text{utile}} = Q_1 - T_0 \Delta S_{\text{fr}}. \qquad (3\text{-}183)$$

Le fluide moteur effectuant un cycle, tous ses paramètres restent en définitive inchangés, que les transformations du système soient réversibles ou non. L'entropie de la source chaude diminue, parce que cette source cède de la chaleur, alors que celle de la source froide augmente. Etant donné que dans le cas où toutes les transformations subies par un système isolé sont réversibles, l'entropie totale de ce système ne varie pas, l'accroissement d'entropie ΔS_{fr} de la source froide doit être égal à la diminution de l'entropie ΔS_{ch} de la source chaude.

Puisque la réversibilité de toutes les transformations que subit le système isolé considéré correspond au cas où l'on obtient le travail utile maximal de la chaleur, la relation (3-183) donne pour ce cas, compte tenu du fait que $\Delta S_{\text{ch}} = \Delta S_{\text{fr}}$:

$$L'^{\text{max}}_{\text{utile}} = Q_1 - T_0 \Delta S_{\text{ch}} \qquad (3\text{-}184)$$

[on démontre aisément que cette équation est identique à l'équation (3-179) que nous avons obtenue pour la capacité de travail de la chaleur ; en effet, puisque, conformément à (3-135),

$$\Delta S_{\text{ch}} = \frac{Q_1}{T_1} \qquad (3\text{-}185)$$

en valeur absolue, en portant cette grandeur dans la relation (3-184), on obtient l'équation (3-179)].

Les équations (3-183) et (3-184) entraînent

$$L'^{\text{max}}_{\text{utile}} - L'_{\text{utile}} = T_0 (\Delta S_{\text{fr}} - \Delta S_{\text{ch}}). \qquad (3\text{-}186)$$

Puisque, comme il a été indiqué précédemment, l'entropie du fluide moteur ne varie pas au cours d'un cycle, il est évident que la différence des grandeurs ΔS_{fr} et ΔS_{ch} représente la variation d'entropie du système isolé considéré tout entier:

$$\Delta S_{\text{sys}} = \Delta S_{\text{fr}} - \Delta S_{\text{ch}}.$$

Compte tenu de cette dernière relation, nous pouvons déduire de (3-181) une équation exprimant la perte de capacité de travail de la chaleur due à l'irréversibilité des transformations subies par le système isolé considéré. Cette équation qui est de la forme

$$L'^{\text{max}}_{\text{utile}} - L'_{\text{utile}} = T_0 \Delta S_{\text{sys}} \qquad (3\text{-}187)$$

est analogue à l'équation (3-180).

En désignant par ΔL la perte de capacité de travail, on peut écrire les équations (3-180) et (3-187) sous la forme:

$$\Delta L = T_0 \Delta S_{\text{sys}}. \qquad (3\text{-}188)$$

La grandeur ΔL est aussi appelée *perte d'énergie.*

L'équation (3-188) est dite équation de Gouy-Stodola du nom de M. Gouy, physicien français qui l'a proposée en 1889 et de A. Stodola, ingénieur slovaque qui l'a utilisée le premier pour la résolution de problèmes techniques. L'équation de Gouy-Stodola trouve de larges applications lors de l'analyse de l'efficacité des installations thermiques.

La détermination de ΔS_{sys} n'est pas toujours un problème facile ; il doit être résolu séparément pour chaque transformation réelle. Les exemples de calcul de ΔS_{sys} sont donnés plus loin au par. 9-4.

CHAPITRE 4

ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES DE LA THERMODYNAMIQUE

4-1. Principales méthodes mathématiques

Dans le chapitre précédent nous avons énoncé l'équation thermodynamique générale sous la forme suivante

$$T\,dS = dU + dL. \tag{4-1}$$

En appliquant des méthodes purement mathématiques, nous pouvons obtenir à partir de cette équation toute une série d'expressions déterminant les relations entre diverses propriétés thermodynamiques de la substance.

Comme nous l'avons déjà fait remarquer, toutes les grandeurs thermodynamiques peuvent être classées en deux groupes : les fonctions d'état et les fonctions de transformation. La valeur d'une fonction d'état est déterminée univoquement par les paramètres de cet état. Pour déterminer la variation d'une fonction d'état, il suffit donc de connaître les valeurs de cette fonction aux points initial et final de la transformation.

Les fonctions de transformation (le travail et la chaleur, par exemple) dépendent de la façon dont s'accomplit la transformation subie par le système thermodynamique.

Comme il a été indiqué précédemment au chap. 2, la propriété caractéristique des fonctions d'état est que leur différentielle est une différentielle totale.

Rappelons qu'en analyse mathématique on appelle différentielle totale d'une fonction de plusieurs variables $z = f(x, y, w, \ldots)$ l'expression de la forme :

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{y,\,w\ldots} dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_{x,\,w\ldots} dy + \left(\frac{\partial z}{\partial w}\right)_{x,\,y\ldots} dw + \ldots \tag{4-2}$$

Dans la plupart des cas nous allons considérer pour les substances pures des fonctions de deux variables de la forme $z = f(x, y)$ telles que

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy. \tag{4-3}$$

Les dérivées partielles sont prises à condition que les grandeurs en indice sont constantes. Ainsi, la dérivée de la pression par rap-

port à la température $\partial p/\partial T$ peut être calculée sous diverses conditions: à volume constant v du système, à enthalpie constante i du système, à entropie constante s du système, etc. Dans chacun de ces cas, la dérivée considérée, désignée respectivement par $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$, $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_i$, $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s$, etc., aura en général une valeur différente.

On sait du cours d'analyse mathématique que

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x\, \partial y}=\frac{\partial^2 z}{\partial y\, \partial x}, \tag{4-4}$$

c'est-à-dire que la valeur d'une dérivée mixte ne dépend pas de l'ordre dans lequel la dérivation est effectuée.

Il en résulte que si la différentielle d'une fonction quelconque $z = f(x, y)$ est écrite sous la forme

$$dz = M\, dx + N\, dy \tag{4-5}$$

et que la différentielle de la fonction z soit une différentielle totale, la relation suivante est alors vérifiée:

$$\frac{\partial M}{\partial y}=\frac{\partial N}{\partial x}. \tag{4-6}$$

Par la suite, cette dernière relation nous permettra d'établir d'importantes équations différentielles de la thermodynamique.

Notamment, on peut facilement montrer à l'aide de la relation (4-6) que la différentielle des fonctions de transformation n'est pas une différentielle totale. Considérons par exemple l'expression donnant la différentielle de la quantité de chaleur fournie au système, c'est-à-dire l'équation du premier principe de la thermodynamique (2-23):

$$dq = du + p\, dv.$$

Pour pouvoir représenter q sous forme d'une fonction des deux variables p et v, remplaçons dans cette équation la différentielle de l'énergie interne par l'expression suivante:

$$du=\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT+\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv;$$

après la substitution, on obtient:

$$dq=\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT+\left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T+p\right]. \tag{4-7}$$

Vérifions maintenant si la condition (4-6) est réalisée pour cette relation. Relativement à (4-7), on a:

$$M=\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v;\quad N=\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T+p;$$

$$x = T;\ y = v;$$

d'où

$$\frac{\partial M}{\partial y}=\frac{\partial^2 u}{\partial T\,\partial v}; \tag{4-8}$$

$$\frac{\partial N}{\partial x}=\frac{\partial^2 u}{\partial v\,\partial T}+\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v. \tag{4-9}$$

Il en résulte, compte tenu de la condition (4-4), que relativement à l'équation (4-7), la condition (4-6) n'est pas satisfaite: $\partial N/\partial x$ est supérieur à $\partial M/\partial y$ d'une quantité $(\partial p/\partial T)_v$. La différentielle dq n'est donc pas une différentielle totale.

On aboutirait à une conclusion analogue au sujet d'une autre fonction de transformation, à savoir le travail de détente

$$dl = p\,dv. \tag{4-10}$$

En exprimant ce travail sous forme d'une fonction de deux variables: de la pression et du volume: $l = f(p, v)$, on peut écrire la différentielle de cette fonction:

$$dl = M\,dv + N\,dp, \tag{4-11}$$

où $x = v$; $y = p$.

Vérifions si la fonction $l = f(p, v)$ satisfait à la condition (4-6). En comparant (4-10) et (4-11), on voit que $M = p$, $N = 0$ et par conséquent:

$$\frac{\partial M}{\partial y}=1; \quad \frac{\partial N}{\partial x}=0.$$

d'où il résulte que

$$\frac{\partial M}{\partial y}\neq\frac{\partial N}{\partial x},$$

et la différentielle dl n'est donc pas non plus une différentielle totale.

A ne pas oublier que si le chemin qui fait passer de l'état *1* à l'état *2* est bien déterminé, la chaleur fournie au système ainsi que le travail de détente produit par le système dans cette transformation seront univoquement déterminés. Si par exemple, les points *1* et *2* se situent sur une isotherme, la chaleur q_{1-2} apportée au système et le travail l_{1-2} produit par le système au cours de la détente isotherme peuvent être déterminés de façon univoque si les paramètres du système dans les états *1* et *2* sont donnés. Il en découle que lorsque sont donnés les paramètres d'état au point *1*, les grandeurs q_{1-2} et l_{1-2} sont des fonctions univoques des paramètres d'état au point *2*.

A la lumière de ce qui vient d'être dit, il est intéressant de considérer le problème de la chaleur spécifique. Dans le chap. 1, la capacité thermique spécifique c a été définie comme la dérivée:

$$c=\frac{dq}{dt}.$$

Puisque la chaleur q est une fonction de transformation, la capacité thertmique est, dans le cas général, aussi une fonction de transformation. Pourtant nous avons convenu de spécifier à chaque fois la transformation concrète dont nous voulons déterminer la capacité thermique, autrement dit, nous avons défini la chaleur spécifique par la relation suivante:

$$c_x=\frac{dq_x}{dt},$$

où x est un paramètre constant dans la transformation. Notamment, pour $x = p$ on a $c_x = c_p$, pour $x = v$, $c_x = c_v$, etc. Les chaleurs spécifiques des transformations concrètes possèdent donc les propriétés de fonctions d'état, autrement dit, pour chaque transformation donnée la chaleur spécifique est déterminée par les paramètres d'états.

Considérons la relation (4-4) pour z = const. Dans ce cas, $dz = 0$ et, par conséquent,

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy = 0,$$

d'où

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = 0,$$

ou, ce qui revient au même,

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = -1. \tag{4-12}$$

Il est évident que si une grandeur quelconque z est fonction de deux variables x et y, c'est-à-dire, si $z = f(x, y)$, la grandeur x peut être considérée au même titre comme une fonction des variables y et z, c'est-à-dire $x = \varphi(y, z)$, et la grandeur y comme une fonction des variables x et z, c'est-à-dire $y = \psi(x, z)$. L'équation (4-12) établit une relation univoque entre les valeurs de toutes les dérivées possibles de ces trois fonctions. De l'équation (4-12) on obtient :

pour les grandeurs p, v et T

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -1; \tag{4-12a}$$

pour les grandeurs p, T et s

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -1; \tag{4-12b}$$

pour les grandeurs i, u et T

$$\left(\frac{\partial i}{\partial u}\right)_T \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_i \left(\frac{\partial T}{\partial i}\right)_u = -1 \tag{4-12c}$$

et ainsi de suite.

L'équation (4-3) permet de déduire encore une relation bien utile. En dérivant cette équation par rapport à x, à condition qu'un certain paramètre d'état ξ soit constant, on obtient :

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_\xi = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_\xi. \tag{4-13}$$

L'équation (4-13) permet d'établir une relation entre les dérivées partielles des mêmes grandeurs mais calculées pour des paramètres constants différents.

4-2. Relations de Maxwell

Ecrivons l'équation (3-160) sous la forme

$$du = T\,ds - p\,dv. \tag{4-14}$$

Désignons par x et y deux variables conventionnelles par lesquelles nous entendrons tout couple choisi parmi les quatre grandeurs : p, v, T et s.

De l'équation (4-14), on obtient :

$$\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y = T\left(\frac{\partial s}{\partial x}\right)_y - p\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y \tag{4-15}$$

et

$$\left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x = T\left(\frac{\partial s}{\partial y}\right)_x - p\left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x. \tag{4-16}$$

En différentiant la première de ces équations par rapport à y et la deuxième par rapport à x, il vient respectivement :

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x\,\partial y} = \left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial s}{\partial x}\right)_y + T\frac{\partial^2 s}{\partial x\,\partial y} - \left(\frac{\partial p}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y - p\frac{\partial^2 v}{\partial x\,\partial y} \tag{4-17}$$

et

$$\frac{\partial^2 u}{\partial y\,\partial x} = \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial s}{\partial y}\right)_x + T\frac{\partial^2 s}{\partial y\,\partial x} - \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x - p\frac{\partial^2 v}{\partial y\,\partial x}. \tag{4-18}$$

En égalant les seconds membres de ces équations, on obtient :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial s}{\partial x}\right)_y - \left(\frac{\partial p}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial s}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x. \tag{4-19}$$

En remplaçant dans cette dernière équation les variables x et y par les grandeurs p, v, T et s, on peut obtenir toute une série de relations.

En substituant p et s à x et y dans (4-19), il vient :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_s - \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s \left(\frac{\partial s}{\partial s}\right)_p - \left(\frac{\partial p}{\partial p}\right)_s \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p.$$

Puisque $\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_s = 0$, $\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_p = 0$ et, évidemment, $\left(\frac{\partial s}{\partial s}\right)_p = 1$ et $\left(\frac{\partial p}{\partial p}\right)_s = 1$, on obtient :

$$\left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s. \tag{4-20}$$

En remplaçant dans (4-19) x et y successivement par v et s, p et T, v et T, on obtient respectivement :

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_s = -\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_v; \tag{4-21}$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T; \tag{4-22}$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_T = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v. \tag{4-23}$$

Ces quatre équations différentielles dites relations de Maxwell seront utilisées à maintes reprises dans la suite de cet ouvrage.

4-3. Dérivées partielles de l'énergie interne et de l'enthalpie

Considérons quelques-unes des plus importantes relations pour les dérivées partielles de l'énergie interne et de l'enthalpie.

De l'équation (4-14) on obtient:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T - p. \tag{4-24}$$

En portant dans cette relation la valeur de $(\partial s/\partial v)_T$ tirée de la relation de Maxwell (4-23), il vient:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p. \tag{4-25}$$

Cette relation caractérise la variation de l'énergie interne en fonction du volume spécifique dans une transformation isotherme.

D'une manière analogue, on obtient une relation caractérisant la variation de l'énergie interne en fonction de la pression dans une transformation isotherme:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T - p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T, \tag{4-26}$$

d'où, compte tenu de (4-22), on trouve

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T. \tag{4-27}$$

Puisque

$$i = u + pv,$$

il est évident que

$$di = du + p\,dv + v\,dp \tag{4-28}$$

et, par conséquent, l'équation (4-14) peut s'écrire sous la forme

$$di = T\,ds + v\,dp. \tag{4-29}$$

D'où

$$\left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T + v. \tag{4-30}$$

Compte tenu de (4-22), on obtient:

$$\left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T = v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \tag{4-31}$$

Cette relation caractérise la variation de l'enthalpie en fonction de la pression dans une transformation isotherme.

D'une manière analogue, on peut obtenir une relation caractérisant la variation de l'enthalpie en fonction du volume dans une transformation isotherme:

$$\left(\frac{\partial i}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T + v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T, \tag{4-32}$$

et, en tenant compte de (4-23), on a:

$$\left(\frac{\partial i}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T + v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T. \tag{4-33}$$

On a montré au chap. 2 qu'une des propriétés des gaz parfaits était l'indépendance de leurs paramètres calorifiques vis-à-vis de leurs paramètres thermiques:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T^{\text{par}} = 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T^{\text{par}} = 0.$$

On peut rencontrer dans certains ouvrages une telle « démonstration » de l'indépendance de l'énergie d'un gaz parfait vis-à-vis du volume (et respectivement de l'enthalpie vis-à-vis de la pression): puisque, d'après l'équation de Clapeyron

$$pv = RT$$

il est évident que

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^{\text{par}} = \frac{p}{T},$$

en portant cette valeur de $(\partial p/\partial T)_v$ dans l'équation (4-25), on obtient:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T^{\text{par}} = 0.$$

Or, cette démonstration n'est qu'apparente. En effet, comme nous l'avons montré au chap. 2, l'indépendance de u vis-à-vis de v est une propriété particulière et indépendante des gaz parfaits, qui n'est nullement liée à une autre propriété, à savoir que les gaz parfaits obéissent à l'équation de Clapeyron. Le fait que l'énergie interne des gaz parfaits ne dépend pas du volume a été utilisé dans le chap. 3 pour prouver que l'échelle de températures du gaz parfait est identique à l'échelle thermodynamique des températures absolues de Kelvin. C'est précisément la démonstration de cette identité qui nous permet d'utiliser l'équation de Clapeyron dans tous les calculs de thermodynamique. Ainsi, le fait que $(\partial u/\partial v)_T^{\text{par}} = 0$ a été déjà pris en compte dans l'équation de Clapeyron lorsque la température du gaz parfait y a été remplacée par la température thermodynamique absolue (voir par. 3-5) et, par conséquent, la « démonstration » donnée plus haut ne peut que constater une fois de plus ce fait connu d'avance.

Les équations obtenues dans le présent paragraphe et surtout les équations (4-25) et (4-31) jouent un grand rôle dans l'étude thermodynamique des propriétés des substances. Les équations (4-25) et (4-31) permettent, en utilisant les données relatives aux propriétés thermiques (le volume spécifique en fonction de la température et de la pression), de déterminer les grandeurs calorifiques (l'énergie interne et l'enthalpie), ainsi que de résoudre le problème inverse, c'est-à-dire de calculer les grandeurs thermiques à partir des grandeurs calorifiques connues. La valeur de l'enthalpie d'une substance est obtenue, pour des valeurs connues de la pression p et de la température T, en intégrant l'équation (4-31):

$$i(p, T) = i(p_0, T) + \int_{p_0}^{p} \left[v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right] dp, \tag{4-34}$$

où $i(p_0, T)$ est l'enthalpie de la substance dans un état initial ayant la même température T mais une autre pression p_0.

D'une manière analogue, on obtient

$$u(v, T) = u(v_0, T) + \int_{v_0}^{v} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right]_T dv, \tag{4-35}$$

où $u(v_0, T)$ est l'énergie interne de la substance dans un état ayant la même température T, mais un volume spécifique v_0 différent.

Lorsqu'on dispose de données relatives aux propriétés thermiques de la substance, on peut calculer les intégrales qui interviennent dans les seconds membres des équations (4-34) et (4-35); il va de soi qu'il convient de calculer préalablement les dérivées $(dv/dT)_p$ ou $(dp/dT)_v$. Remarquons que dans les deux cas, les intégrales sont prises sur l'isotherme.

Il est essentiel de noter que les équations (4-34) et (4-35) permettent de calculer non pas les valeurs absolues de i ou de u dans un état donné, ce problème n'est pas résoluble par les méthodes purement thermodynamiques, mais seulement la différence entre i ou u dans l'état donné et la valeur de cette fonction dans un autre état (état initial) sur la même isotherme.

Pour résoudre le problème inverse, c'est-à-dire pour calculer les grandeurs thermiques à partir des grandeurs calorifiques connues, il est commode de transformer les équations (4-25) et (4-31) de la manière suivante:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = - \left[\frac{\partial \left(\frac{p}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_v \tag{4-36}$$

et

$$\left(\frac{\partial i}{\partial p} \right)_T = \left[\frac{\partial \left(\frac{v}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_p . \tag{4-37}$$

En intégrant ces équations, on obtient respectivement:

$$\frac{p(v, T)}{T} = \frac{p_0(v, T_0)}{T_0} - \int_{T_0}^{T} \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T d\left(\frac{1}{T} \right) \tag{4-38}$$

et

$$\frac{v(p, T)}{T} = \frac{v_0(p, T_0)}{T_0} + \int_{T_0}^{T} \left(\frac{\partial i}{\partial p} \right)_T d\left(\frac{1}{T} \right), \tag{4-39}$$

où $p_0(v, T_0)$ et $v_0(p, T_0)$ sont les valeurs de p et v dans un état initial ayant le même volume spécifique [dans le cas de l'équation

(4-38)] ou la même pression [dans le cas de l'équation (4-39)] que dans l'état cherché. Soulignons que dans l'équation (4-38) l'intégrale est prise sur l'isochore et dans l'équation (4-39) sur l'isobare. Les dérivées partielles des grandeurs calorifiques intervenant sous les signes somme sont calculées à partir des données connues relatives aux propriétés calorifiques de la substance.

Les équations (4-38) et (4-39) sont pratiquement peu utilisées alors que les équations (4-34) et (4-35) sont d'un usage courant dans les calculs des propriétés thermodynamiques des substances.

Calculons, avant de clore ce paragraphe, quelques dérivées importantes de l'entropie, c'est-à-dire les valeurs de $\left(\frac{\partial s}{\partial u}\right)_v$, $\left(\frac{\partial s}{\partial i}\right)_p$, $\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_u$ et $\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_i$.

De l'équation (4-14), on déduit:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial u}\right)_v=\frac{1}{T} \tag{4-40}$$

et

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_u=\frac{p}{T}, \tag{4-41}$$

et de l'équation (4-29):

$$\left(\frac{\partial s}{\partial i}\right)_p=\frac{1}{T} \tag{4-42}$$

et

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_i=-\frac{v}{T}. \tag{4-43}$$

4-4. Chaleurs spécifiques

Puisque

$$dq=Tds,$$

$$c_x=\frac{dq_x}{dT},$$

on peut écrire

$$c_x=T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_x. \tag{4-44}$$

Notamment, pour la chaleur spécifique à pression constante

$$c_p=T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p. \tag{4-45}$$

Comme il en découle de l'équation (4-29), pour une transformation isobare (p = const) on a

$$T\,ds=di,$$

d'où il vient

$$c_p = \left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_p. \qquad (4\text{-}46)$$

D'une manière analogue, pour la chaleur spécifique à volume constant :

$$c_v = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v. \qquad (4\text{-}47)$$

Ainsi qu'il découle de l'équation (4-14), dans la transformation iso chore (v = const) :

$$T\,ds = du,$$

et l'on obtient de (4-47)

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v. \qquad (4\text{-}48)$$

L'emploi de l'appareil des équations différentielles de la thermodynamique permet d'établir toute une série de relations importantes pour les chaleurs spécifiques.

Par différentiation de la relation

$$i = u + pv$$

par rapport à la température, pour p = const, on obtient :

$$\left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \qquad (4\text{-}49)$$

On passe de la dérivée partielle $(\partial u/\partial T)_p$ à la dérivée partielle $\partial u/\partial T)_v$ utilisant l'équation (4-13) :

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \qquad (4\text{-}50)$$

L'emploi de la relation (4-25) donne :

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p = c_v + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \qquad (4\text{-}51)$$

En portant (4-51) dans la relation (4-49), on trouve :

$$c_p - c_v = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \qquad (4\text{-}52)$$

Cette équation importante, reliant entre elles les valeurs des chaleurs spécifiques c_p et c_v, peut être, à l'aide de l'équation (4-12a), mise sous la forme

$$c_p - c_v = -T\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^2 \qquad (4\text{-}53)$$

ou encore

$$c_p - c_v = -T\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^2. \qquad (4\text{-}54)$$

Pour un gaz parfait :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v=\frac{p}{T} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p=\frac{v}{T} ;$$

donc,

$$c_p-c_v=\frac{pv}{T}=R.$$

L'équation (4-45)

$$c_p=T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p$$

peut être mise sous la forme

$$c_p=T\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p.$$

En utilisant la relation de Maxwell (4-20), on obtient

$$c_p=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \tag{4-55}$$

D'une manière analogue, à partir de l'équation (4-47)

$$c_v=T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v$$

on déduit :

$$c_v=T\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_v\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_v,$$

d'où, compte tenu de la relation de Maxwell (4-21), on obtient une équation établissant une relation entre la valeur de c_v et la dérivée $(\partial p/\partial T)_v$,

$$c_v=-T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_s \tag{4-56}$$

La relation déterminant la variation de c_p en fonction de la pres sion, c'est-à-dire la grandeur $(\partial c_p/\partial p)_T$, est obtenue en différentiant l'équation (4-31)

$$\left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T=v-T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

par rapport à la température pour p = const :

$$\frac{\partial^2 i}{\partial p\,\partial T}=-T\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p.$$

Puisque l'ordre dans lequel on effectue la différentiation ne modifie pas le résultat du calcul de la dérivée mixte, on peut écrire

$$\frac{\partial^2 i}{\partial p\,\partial T}=\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T\right]_p=\left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_p\right]_T$$

et, par conséquent,

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T=-T\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p. \tag{4-57}$$

En opérant d'une manière analogue, on déduit de (4-25) une équation exprimant la variation de la chaleur spécifique c_v en fonction du volume:

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v. \tag{4-58}$$

Déduisons, en conclusion de ce paragraphe, encore une équation thermodynamique importante qui fait intervenir les grandeurs c_p et c_v. En divisant l'équation (4-55) par (4-56), on obtient:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = \frac{c_p}{c_v}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T. \tag{4-59}$$

En combinant cette équation avec l'équation (4-52), il n'est pas difficile d'obtenir deux relations suivantes:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T + \frac{T}{c_p}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^2; \tag{4-60}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T - \frac{T}{c_v}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^2. \tag{4-61}$$

CHAPITRE 5

ÉQUILIBRE DES SYSTÈMES THERMODYNAMIQUES ET CHANGEMENTS DE PHASE

5-1. Systèmes thérmodynamiques homogènes et hétérogène

On appelle *système homogène* un système dont la composition chimique et les propriétés physiques sont les mêmes dans toutes les parties ou varient de façon continue (sans sauts) d'un point du système à l'autre. Un exemple de système homogène est fourni par une colonne d'air, dégagée par la pensée, qui représente un mélange de plusieurs gaz, essentiellement d'azote et d'oxygène. A la suite de l'action de la pesanteur, la composition et les propriétés physiques d'un tel mélange varient continuellement d'un point à l'autre.

On appelle *système hétérogène* un système qui se compose de deux ou plusieurs domaines homogènes. Les domaines homogènes d'un système hétérogène portent le nom de phases. Les phases d'un système hétérogène sont séparées l'une de l'autre par des surfaces (interfaces) telles que le passage à travers une surface de séparation fasse varier, en forme de saut, la composition chimique ou les propriétés physiques de la substance. Dans certains cas l'interface doit être considérée non pas comme une surface mathématique mais comme une couche mince séparant les phases et dans laquelle les propriétés d'une phase passent rapidement en propriétés d'une autre phase.

Un exemple de système hétérogène est fourni par l'eau contenant de la glace flottante. Ce système comprend deux domaines homogènes: l'eau et la glace. La composition chimique de ces deux phases est la même, alors que leurs propriétés physiques sont nettement différentes.

Comme autre exemple de système hétérogène on peut citer le contenu d'un tube d'acier soudé renfermant du mercure liquide, de l'alcool éthylique liquide et un mélange de vapeurs saturées d'alcool éthylique et de mercure. Un tel système hétérogène se compose de trois phases. La première phase est constituée par le mercure liquide, la deuxième par l'alcool éthylique liquide et la troisième par le mélange de vapeurs saturées d'alcool éthylique et de mercure. Dans ce système hétérogène, les compositions chimiques et les propriétés physiques sont différentes pour toutes les trois phases.

Un système homogène et chaque phase d'un système hétérogène peuvent être composés d'une seule ou de plusieurs substances pures.

Un système homogène ou une phase d'un système hétérogène comprenant plusieurs substances pures s'appellent solution ou mélange.

Toutes les substances pures et toutes les solutions peuvent se trouver dans trois états physiques: gazeux, liquide ou solide.

5-2. Equilibre thermodynamique

Par *état d'équilibre* on entend un état que le système thermodynamique tend à prendre dans des conditions extérieures données. Si les conditions extérieures sont invariables, le système se trouve en état d'équilibre aussi longtemps que l'on veut. Il convient de distinguer trois états d'équilibre: l'équilibre stable, l'équilibre instable et l'équilibre métastable (relativement stable).

Un système est en *état d'équilibre stable* (état stable) si écarté de cet état par une action extérieure quelconque il y revient de lui-même dès que cesse cette action.

Un système est en *état d'équilibre instable* (état labile) si écarté de cet état il n'y revient pas mais passe à un nouvel état qui est un état d'équilibre stable.

Même des actions extérieures très faibles font passer le système de son état labile à un état d'équilibre stable.

Enfin, *l'état d'équilibre relativement stable* (état métastable) est celui dans lequel le système peut se trouver longtemps de sorte que de faibles actions extérieures (perturbations), ne provoquant que de petits écarts du système par rapport à l'état métastable, ne font pas passer le système à un autre état: dès que ces actions cessent, le système revient à son état métastable primitif. D'autre part, des actions extérieures suffisamment fortes provoquent le passage du système de l'état métastable à un nouvel état d'équilibre stable. On voit donc que l'état métastable occupe une position intermédiaire entre les états stable et instable.

Considérons maintenant de plus près l'état d'équilibre stable pour des substances pures (systèmes à un seul constituant).

Du moment que toutes les évolutions spontanées du système tendent, comme nous le savons, à faire passer le système à un état d'équilibre, il est très important de déterminer, dans chaque cas particulier, les critères (conditions) d'équilibre pour pouvoir définir le sens de ces évolutions. Ceci est surtout important pour l'analyse des différentes réactions chimiques.

Plus haut, au chap. 3, nous avons énoncé un critère important d'équilibre pour le cas d'un système thermodynamique isolé. Rappelons qu'un système est dit isolé s'il n'échange ni chaleur ni travail mécanique avec le milieu extérieur. Cela signifie que l'énergie interne et le volume d'un tel système sont constants: U = const et V = = const.

Il a été montré dans le chap. 3 qu'en vertu du deuxième principe de la thermodynamique l'entropie d'un système isolé tendait vers son maximum. A l'état d'équilibre, l'entropie d'un système isolé prend sa valeur maximale pour le système donné, c'est-à-dire pour un système isolé en équilibre $dS = 0$. En effet, pour un système isolé $dU = 0$ et $dV = 0$, si bien que de l'équation (3-157)

$$T\,dS \geqslant dU + p\,dV,$$

(où le signe $>$ correspond aux transformations irréversibles et le signe d'égalité à celles réversibles) il résulte:

$$dS \geqslant 0.$$

Ceci n'est autre que la condition d'équilibre d'un système isolé.

Le signe $>$ correspond ici à un état hors d'équilibre et le signe d'égalité à l'état d'équilibre déjà atteint par le système.

Ainsi, pour un système isolé en état d'équilibre on a:

$$S = S_{\max}; \quad dS = 0; \quad d^2S < 0;$$

cette dernière relation montre simplement qu'à l'état d'équilibre l'entropie atteint sa valeur maximale.

Dans le cas où le système peut entrer en interaction avec le milieu extérieur, les conditions d'équilibre seront différentes de celles exprimées par la relation (3-146). Les conditions d'équilibre dépendront précisément des conditions d'interaction entre le système et le milieu extérieur.

Parmi les conditions d'interaction (ou, comme on dit parfois, les conditions de conjugaison) entre un système tendant vers un état d'équilibre et le milieu extérieur il en est quatre types qui présentent le plus grand intérêt:

1) le volume du système reste invariable, mais le système peut échanger de la chaleur avec le milieu extérieur d'une manière telle que l'entropie du système reste constante:

$$V = \text{const}; \; S = \text{const};$$

2) le système peut échanger aussi bien de la chaleur que du travail mécanique avec le milieu extérieur, mais à condition que la pression et l'entropie du système restent constantes:

$$p = \text{const}; \; S = \text{const};$$

3) le volume du système reste constant, mais le système peut échanger de la chaleur avec le milieu extérieur d'une manière telle que la température du système reste constante:

$$V = \text{const}; \; T = \text{const};$$

4) le système peut échanger tant de la chaleur que du travail mécanique avec le milieu extérieur, mais à condition que la pression

et la température du système restent constantes:

$$p = \text{const}; \quad T = \text{const}.$$

Recherchons les critères d'équilibre pour chacun de ces types d'interaction entre le système et le milieu extérieur.

1. Conditions d'interaction: $V = \text{const}$; $S = \text{const}$, donc $dV = 0$ et $dS = 0$.

Partant de la relation (3-157) écrite sous la forme

$$dU \leqslant T\,dS - p\,dV,$$

on déduit que le critère d'équilibre pour un système tel que $V = \text{const}$ et $S = \text{const}$ s'exprime par la condition

$$dU \leqslant 0, \tag{5-1}$$

ce qui signifie que lorsque le système s'approche d'un état d'équilibre, son énergie interne diminue pour atteindre un minimum précisément à cet état d'équilibre.

On a donc pour l'état d'équilibre:

$$U = U_{\min}; \quad dU = 0; \quad d^2U > 0. \tag{5-2}$$

2. Conditions d'interaction: $p = \text{const}$, $S = \text{const}$, donc $dp = 0$ et $dS = 0$.

Puisque

$$I = U + pV,$$

il est évident que

$$dI = dU + p\,dV + V\,dp \tag{5-3}$$

et par conséquent, l'équation (3-157) peut s'écrire sous la forme:

$$dI \leqslant T\,dS + V\,dp. \tag{5-4}$$

Il s'ensuit que le critère d'équilibre d'un système tel que $p = \text{const}$ et $S = \text{const}$ s'exprime par la condition:

$$dI \leqslant 0, \tag{5-5}$$

ce qui signifie que lorsque le système s'approche d'un état d'équilibre, son enthalpie diminue et atteint un minimum justement à cet état d'équilibre. On a donc pour l'état d'équilibre:

$$I = I_{\min}; \quad dI = 0; \quad d^2I > 0. \tag{5-6}$$

3. Conditions d'interaction: $V = \text{const}$; $T = \text{const}$, donc $dV = 0$ et $dT = 0$.

Puisque

$$T\,dS = d(TS) - S\,dT, \tag{5-7}$$

l'équation (3-157) peut être mise sous la forme:

$$dU - d(TS) \leqslant -S\,dT - p\,dV. \tag{5-8}$$

Il est clair que

$$dU - d(TS) = d(U - TS). \tag{5-9}$$

La fonction thermodynamique $(U - TS)$ s'appelle énergie libre ou potentiel thermodynamique à volume et température constants. Désignons-la par F:

$$F = U - TS. \tag{5-10}$$

On a donc

$$dF \leqslant - S\,dT - p\,dV. \tag{5-11}$$

Il en résulte que le critère d'équilibre d'un système tel que $V =$ $=$ const et $T =$ const (système isochore-isotherme) s'exprime par la condition:

$$dF \leqslant 0, \tag{5-12}$$

ce qui signifie que lorsque le système s'approche d'un état d'équilibre, son énergie libre diminue et atteint un minimum à cet état d'équilibre. On a donc pour l'état d'équilibre:

$$F = F_{\min};\quad dF = 0;\quad d^2F > 0. \tag{5-13}$$

4. Conditions d'interaction: $p =$ const, $T =$ const, donc $dp =$ $= 0$ et $dT = 0$.

En combinant les équations (5-3) et (5-8), on obtient:

$$dI - d(TS) \leqslant - S\,dT + V\,dp. \tag{5-14}$$

La fonction thermodynamique $(I - TS)$ s'appelle potentiel thermodynamique à pression et température constantes. Désignons-la par

$$\Phi = I - TS. \tag{5-15}$$

Ainsi, on a

$$d\Phi \leqslant - S\,dT + V\,dp. \tag{5-16}$$

On voit donc que le critère d'équilibre d'un système tel que $p =$ const et $T =$ const (système isobare-isotherme) s'exprime par la condition:

$$d\Phi \leqslant 0, \tag{5-17}$$

ce qui signifie que lorsque le système s'approche d'un état d'équilibre, son potentiel thermodynamique isobare-isotherme Φ diminue et atteint un minimum à cet état d'équilibre. On a donc pour l'état d'équilibre:

$$\Phi = \Phi_{\min};\quad d\Phi = 0;\quad d^2\Phi > 0. \tag{5-18}$$

En déduisant ces conditions d'équilibre, nous avons supposé que le seul travail effectué par le système au cours de son interaction avec le milieu extérieur était un seul travail de détente. Si nous considérons les cas où le système peut effectuer, outre un travail de détente, d'autres formes de travail encore

(par exemple, un travail dans un champ magnétique, électrique ou de gravitation, un travail d'augmentation de surface, etc.) et employons l'équation (3-153)

$$T\,dS \geqslant dU + dL,$$

où

$$dL = p\,dV + dL', \tag{5-19}$$

dL' étant la différentielle de toutes les formes de travail autres que le travail de détente, nous obtiendrons, pour les conditions d'interaction entre le système et le milieu extérieur considérées, des critères d'équilibre un peu différents de ceux indiqués ci-dessus:

1) $V = \text{const}$, $S = \text{const}$:

$$dU + dL' \leqslant 0, \tag{5-20}$$

c'est-à-dire à l'état d'équilibre:

$$dU = -dL': \tag{5-21}$$

2) $p = \text{const}$, $S = \text{const}$:

$$dI + dL' \leqslant 0, \tag{5-22}$$

c'est-à-dire à l'état d'équilibre:

$$dI = -dL'; \tag{5-23}$$

3) $V = \text{const}$, $T = \text{const}$:

$$dF + dL' \leqslant 0, \tag{5-24}$$

c'est-à-dire à l'état d'équilibre:

$$dF = -dL'; \tag{5-35}$$

4) $p = \text{const}$, $T = \text{const}$:

$$d\Phi + dL' \leqslant 0, \tag{5-26}$$

c'est-à-dire à l'état d'équilibre:

$$d\Phi = -dL'. \tag{5-27}$$

Les grandeurs F et Φ, étant des combinaisons des fonctions d'état I, U, S, sont donc elles-mêmes des fonctions d'état.

L'énergie interne U, l'enthalpie I, l'énergie libre F et le potentiel à pression et température constantes Φ qui caractérisent les conditions d'équilibre d'un système thermodynamique pour les différentes conditions de son interaction avec le milieu extérieur, portent le nom de *fonctions caractéristiques*. Tout en étant des critères d'équilibre des systèmes thermodynamiques, les fonctions caractéristiques jouissent encore d'une propriété importante: si l'on connaît une fonction caractéristique exprimée par les variables correspondantes, propres à chaque fonction, on peut calculer n'importe quelle grandeur thermodynamique.

Si l'énergie interne U, par exemple, est représentée en fonction du volume V et de l'entropie S, on peut facilement montrer que les autres grandeurs thermodynamiques s'expriment par les relations suivantes:

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S, \tag{5-28}$$

et

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V. \tag{5-29}$$

Connaissant U, V, S, p et T, on peut calculer aisément l'enthalpie I, l'énergie libre F, le potentiel à pression et température coustantes Φ et les autres grandeurs thermodynamiques.

Lorsqu'on connaît l'enthalpie I en fonction de la pression p et de l'entropie S, on a :

$$T = \left(\frac{\partial I}{\partial S}\right)_p \tag{5-30}$$

et

$$V = \left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_S. \tag{5-31}$$

A partir des valeurs connues de I, p, S, T et V on trouve sans peine l'énergie interne U, l'énergie libre F, le potentiel à pression et température constantes Φ, etc. Si l'on connaît la variation de l'énergie libre F en fonction du volume V et de la température T, on obtient :

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \tag{5-32}$$

et

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \tag{5-33}$$

Lorsqu'on connaît les valeurs de F, V, T, p et S, on peut déterminer l'énergie interne U, l'enthalpie I, le potentiel à pression et température constantes Φ et d'autres grandeurs.

Enfin, si l'on connaît la variation du potentiel à pression et température constantes Φ en fonction de la pression p et de la température T, on obtient :

$$V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_T \tag{5-34}$$

et

$$S = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p. \tag{5-35}$$

La connaissance de Φ, p, T, V et S permet de calculer facilement l'énergie interne U, l'enthalpie I, l'énergie libre F et d'autres grandeurs.

Quant à l'entropie, elle ne jouit pas des propriétés des fonctions caractéristiques, comme il est facile de s'en assurer.

Ce n'est pas par hasard que les grandeurs F et Φ sont appelées potentiels. En général, on donne le nom de potentiels thermodynamiques non seulement à F et Φ mais aussi à l'énergie interne et à l'enthalpie et ce pour les raisons suivantes.

Nous avons déjà fait observer plus haut que dans le cas où, en plus du travail de détente, le système peut effectuer d'autres formes de travail encore, le travail total d'un tel système est égal à la somme du travail de détente et des autres formes de travail.

Des équations (5-21), (5-23), (5-25) et (5-27) on déduit que le travail L' qui peut être produit par le système dans des conditions données d'interaction avec le milieu extérieur est égal au décroissement de la fonction caractéristique correspondante. Vu cette circonstance, les fonctions caractéristiques sont appelées potentiels par analogie avec la mécanique.

L'énergie libre F tient une place un peu particulière parmi tous les potentiels thermodynamiques du fait qu'elle peut être considérée non seulement comme potentiel à volume et température constants mais aussi comme potentiel à température constante. Envisageons un système auquel la seule contrainte est imposée: $T =$ const.

De la relation

$$dF = -S\,dT - p\,dV - dL' \tag{5-36}$$

pour un système isotherme on obtient:

$$dF = -p\,dV - dL', \tag{5-37}$$

et, puisque

$$p\,dV + dL' = dL, \tag{5-38}$$

il vient

$$dF = -dL. \tag{5-39}$$

Ainsi, le travail total (le travail de détente y compris) susceptible d'être produit par un système thermodynamique pendant toute transformation réversible pour $T =$ const est égale au décroissement de l'énergie libre.

Quelques mots sur l'origine du terme « énergie libre ». L'expression fournissant l'énergie libre d'un système peut être écrite sous la forme

$$U = F + TS. \tag{5-40}$$

Nous savons déjà qu'un système à volume et température constants ne peut produire de travail qu'aux dépens du décroissement de la valeur de F. Ainsi, dans un tel système, on ne peut pas transformer en travail toute l'énergie interne, mais seulement sa partie « libre » égale à F. Quant à la grandeur TS qu'on appelle souvent énergie liée, elle ne peut pas être transformée en travail.

Pour les mêmes raisons, le potentiel à pression et température constantes Φ est parfois appelé enthalpie libre, dans un système isobare-isotherme le travail ne peut être produit que moyennant une réduction de Φ qui constitue une partie de l'enthalpie:

$$I = \Phi + TS. \tag{5-41}$$

Des équations (5-15), (5-10) et (2-39) il découle que les grandeurs Φ et F sont liées entre elles par la relation suivante :

$$\Phi = F + pV. \tag{5-42}$$

Avant de déterminer l'étude des potentiels thermodynamiques, introduisons encore la notion de potentiel chimique.

On appelle *potentiel chimique* φ d'une substance son potentiel thermodynamique spécifique (rapporté à l'unité de masse) à température et à pression constantes :

$$\varphi = i - Ts, \tag{5-43}$$

où i et s sont l'enthalpie et l'entropie spécifiques (rapportées à l'unité de masse). Une question vient tout naturellement à l'esprit. Pourquoi le potentiel spécifique à température et à pression constantes, c'est-à-dire une grandeur qui semble être analogue à l'énergie libre spécifique, à l'enthalpie spécifique et à l'énergie interne spécifique, occupe-t-il une position particulière ?

Pour répondre à cette question, considérons la variation des fonctions caractéristiques d'un système en fonction de la quantité de substance dans ce système.

Jusqu'ici, en analysant les critères d'équilibre des divers systèmes thermodynamiques, nous avons supposé que la quantité de substance (G) du système était invariable. Pourtant, pour la résolution de toute une série de problèmes (et surtout pour l'analyse des conditions d'équilibre des phases) il est utile d'établir comment varie le potentiel thermodynamique du système lorsqu'une certaine quantité de substance dG est enlevée ou ajoutée au système. Autrement dit, il s'agit de déterminer les grandeurs

$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial G}\right)_{p,T}$ pour les systèmes à p=const, T = const ;

$\left(\frac{\partial F}{\partial G}\right)_{V,T}$ pour les systèmes à V=const, T=const ;

$\left(\frac{\partial I}{\partial G}\right)_{p,S}$ pour les systèmes à S=const, p=const ;

$\left(\frac{\partial U}{\partial G}\right)_{V,S}$ pour les systèmes à S=const, V=const.

Envisageons par exemple un système à température et volume constants (T = const, V = const).

Puisque les fonctions caractéristiques sont additives, l'énergie libre de ce système est

$$F = Gf, \tag{5-44}$$

où f, l'énergie libre spécifique (rapportée à l'unité de masse), a pour expression :

$$f = u - Ts. \tag{5-45}$$

De (5-44) on obtient :

$$dF = f\,dG + G\,df. \qquad (5\text{-}46)$$

Ensuite, de (5-45) il découle

$$df = du - T\,ds - s\,dT, \qquad (5\text{-}47)$$

ou, pour un système dont le seul travail est celui de détente :

$$df = -p\,dv - s\,dT. \qquad (5\text{-}48)$$

L'équation (5-46) devient alors :

$$dF = f\,dG - pG\,dv - sG\,dT. \qquad (5\text{-}49)$$

Il est évident que

$$G\,dv = d\,(Gv) - v\,dG, \qquad (5\text{-}50)$$

et, puisqu'en vertu de l'additivité du volume

$$Gv = V, \qquad (5\text{-}51)$$

il vient

$$G\,dv = dV - v\,dG. \qquad (5\text{-}52)$$

En portant cette quantité dans l'équation (5-49), on obtient :

$$dF = f\,dG - p\,dV + pv\,dG - sG\,dT, \qquad (5\text{-}53)$$

ou, ce qui revient au même,

$$dF = (f + pv)\,dG - p\,dV - S\,dT. \qquad (5\text{-}54)$$

Du moment que pour le système à température et volume constants considéré $V = \text{const}$ et $T = \text{const}$, alors $dV = 0$ et $dT = 0$ et l'on a

$$dF = (f + pv)\,dG. \qquad (5\text{-}55$$

De (5-42) il découle que

$$f + pv = \varphi. \qquad (5\text{-}56)$$

Alors, partant de l'équation (5-55), on obtient

$$\left(\frac{\partial F}{\partial G}\right)_{V,T} = \varphi. \qquad (5\text{-}57)$$

Ce résultat peut paraître un peu inattendu. En effet, la dernière relation signifie que si la quantité de substance varie dans un système à température et volume constants, l'énergie libre F de tout le système varie proportionnellement au potentiel spécifique à température et volume constants φ et non pas proportionnellement à f comme il aurait été plus naturel de s'y attendre.

Il faut souligner que dans la relation (5-57) la dérivée partielle est prise pour $V = \text{const}$, c'est-à-dire à condition que le volume du système soit constant. Si la dérivée de F par rapport à G était prise pour $v = \text{const}$, c'est-à-dire à con-

dition que le volume spécifique du système soit constant, sa valeur serait différente. En effet, si $v = \text{const}$, alors du fait que

$$V = vG,$$

il est évident que

$$dV = v dG. \qquad (5\text{-}58)$$

En portant cette valeur dans l'équation (5-54), on obtient sachant que le système est tel que $v = \text{const}$ et $T = \text{const}$:

$$dF = f dG, \qquad (5\text{-}59)$$

d'où l'on déduit

$$\left(\frac{\partial F}{\partial G}\right)_{v,\,T} = f. \qquad (5\text{-}60)$$

La différence entre les dérivées figurant dans les relations (5-57) et (5-60) tient au fait que dans (5-57) la dérivation s'effectue pour $V = \text{const}$, c'est-à-dire que la quantité de substance dans le système est variable mais son volume reste constant; quant à la dérivée dans (5-60), la condition $v = \text{const}$ correspond au cas où le volume varie proportionnellement à la variation de la quantité de substance.

En effectuant des transformations analogues dans le cas de systèmes tels que $p = \text{const}$ et $T = \text{const}$, $p = \text{const}$ et $S = \text{const}$, $V = \text{const}$, et $S = \text{const}$, on peut constater que dans tous ces cas la dérivée de la fonction caractéristique correspondante par rapport à la quantité de substance dans le système est égale à φ, c'est-à-dire

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial G}\right)_{p,\,T} = \left(\frac{\partial F}{\partial G}\right)_{V,\,T} = \left(\frac{\partial I}{\partial G}\right)_{p,\,S} = \left(\frac{\partial U}{\partial G}\right)_{V,\,S} = \varphi. \qquad (5\text{-}61)$$

Ainsi, la valeur du potentiel spécifique à température et à volume constants φ possède une propriété remarquable, à savoir elle permet de calculer pour n'importe quel système la variation de la fonction caractéristique en fonction de la quantité de substance dans ce système. C'est justement pour cette raison que la grandeur φ a reçu le nom de potentiel chimique. Nous verrons par la suite que le potentiel chimique joue un grand rôle dans l'analyse des changements de phase lorsque la substance passe d'une phase à une autre.

La notion de potentiel chimique est d'une grande utilité surtout dans la thermodynamique chimique pour l'analyse des réactions chimiques.

En conclusion de ce paragraphe, signalons encore une circonstance. Nous savons que dans un système isolé ($V = \text{const}$, $U = \text{const}$) c'est l'entropie qui caractérise l'état d'équilibre. Nous avons déjà fait observer que l'entropie n'est pas une fonction caractéristique. Pourtant, il est intéressant de remarquer que la dérivée de l'entropie du système par rapport à G est aussi liée à la grandeur φ; il n'est pas difficile de montrer que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial G}\right)_{U,\,V} = -\frac{\varphi}{T}. \qquad (5\text{-}62)$$

5-3. Conditions de stabilité et d'équilibre d'un système homogène isolé

Une analyse thermodynamique spéciale permet de démontrer que pour assurer la stabilité thermodynamique d'un système, pour n'importe quelle substance, les relations suivantes doivent être remplies:

$$c_v > 0 \tag{5-63}$$

et

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T < 0, \tag{5-64}$$

c'est-à-dire que, premièrement, la chaleur spécifique à volume constant c_v doit être toujours positive, et, deuxièmement, dans une transformation isotherme l'augmentation de la pression doit toujours entraîner une diminution du volume de la substance. La relation (5-64) traduit la *condition de stabilité thermique* et la relation (5-64) la *condition de stabilité mécanique*.

Les conditions (5-63) et (5-64) peuvent être expliquées à l'aide du principe ou des règles du déplacement de l'équilibre (principe de Le Chatelier-Braun) qui se résume comme suit: si un système est écarté de son état d'équilibre, les paramètres correspondants varient dans le sens qui tend à le ramener à cet état d'équilibre.

Ces conditions de stabilité thermodynamique du système sont claires sans démonstration formelle. Imaginons que la chaleur spécifique c_v d'une substance quelconque soit négative. Puisque

$$c_v = \frac{dq_v}{dT},$$

cela signifierait que l'apport de chaleur à la substance à volume constant entraînerait une diminution et non pas une élévation de température. Ainsi, plus la chaleur fournie à la substance dans une transformation isochore serait grande, plus la différence entre la température de cette substance et celle de la source de chaleur (du milieu extérieur) serait élevée. A la suite de cet accroissement de la différence de température entre la substance et la source de chaleur, le système, qui est constitué de la substance considérée et du milieu extérieur, s'écarterait à volume constant d'avantage de l'état d'équilibre au lieu d'y tendre et ce processus se développerait de plus en plus rapidement *. Le système serait donc instable, de sorte qu'une différence de température même infime entre la substance étudiée et le milieu ambiant, différence qui peut apparaître pour une cause quelconque, aurait pour résultat une croissance en avalanche de l'instabilité du système. Au contraire, des raisonnements analogues appliqués au cas où $c_v > 0$ nous amènent à la conclusion logique, à savoir que l'échange de la chaleur entre la substance considérée et le milieu extérieur, qui s'accompagne d'une élévation de température de la

* Puisque la différence de température deviendrait toujours plus grande.

substance, cessera lorsque les températures de la substance et du milieu extérieur s'égaliseront et le système arrivera donc à l'état d'équilibre.

L'exactitude de la condition (5-64) peut être vérifiée à l'aide des raisonnements suivants. Supposons que pour une certaine substance

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T > 0. \tag{5-65}$$

Cela signifie que l'augmentation de volume de cette substance fera croître sa pression. Considérons, comme auparavant, un système constitué de deux parties: la substance et le milieu extérieur. Il se produit un échange de la chaleur entre ces deux parties du système au cours duquel leurs températures sont égales. Admettons que la pression de la substance considérée a augmenté d'une quantité infiniment petite par rapport à la pression du milieu extérieur. Il est évident qu'il en résultera une augmentation de volume de la substance étudiée et une diminution de volume du milieu extérieur (ce dernier se comprimera). En vertu de (5-65) ceci provoquera une augmentation ultérieure de la pression de la substance considérée, ce qui à son tour donnera lieu à une augmentation de volume de cette substance, et ainsi de suite. En s'accélérant sans cesse, ce phénomène aura pour résultat une détente illimitée de la substance pour une croissance infiniment grande de sa pression. Si l'on prend un autre cas où dans le système considéré la pression de la substance étudiée à l'instant initial est légèrement inférieure à la pression du milieu extérieur, des raisonnements analogues nous conduiront inévitablement à une diminution en avalanche du volume de la substance pour une diminution de la pression de cette substance.

On voit donc que le système sera instable dans un cas comme dans l'autre.

Au contraire, si

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T < 0,$$

et que la pression de la substance étudiée soit supérieure à celle du milieu extérieur, alors en se dilatant la substance verra sa pression diminuer jusqu'à égalisation avec celle du milieu extérieur, c'est-à-dire jusqu'à ce que le système se mette en état d'équilibre *.

Passons maintenant à l'étude des conditions d'équilibre dans les systèmes thermodynamiques.

Parmi tous les systèmes thermodynamiques différant l'un de l'autre par les modes d'interaction (de conjugaison) avec le milieu extérieur ce sont des systèmes isolés et notamment les conditions de leur équilibre qui présentent le plus grand intérêt pratique.

Considérons un tel système isolé schématisé par la fig. 5-1. Partageons par la pensée ce système en deux parties (ou sous-systèmes) *1* et *2* et étudions les conditions d'équilibre entre ces sous-systèmes.

---

* Il existe aussi des états de la substance pour lesquels $(\partial p/\partial v)_T = 0$; ils seront examinés plus loin aux par. 6-3 et 6-6.

Puisque le système tout entier est isolé, on peut écrire :

$$V_{sys} = \text{const} \quad \text{et} \quad U_{sys} = \text{const}.$$

D'autre part, on peut imaginer une transformation infiniment petite à l'intérieur du système isolé au cours de laquelle varient, soit le volume de chacun des sous-systèmes, soit l'énergie interne des sous-systèmes, soit, enfin, les volumes et les énergies internes à la fois. Soient dV_1 et dV_2 les variations des volumes et dU_1 et dU_2 celles des énergies internes respectivement du premier et du deuxième sous-système. Puisque le volume et l'énergie interne du système tout entier restent constants, on a $dV_1 = -dV_2$ et $dU_1 = -dU_2$, autrement dit, la diminution du volume (de l'énergie interne) du premier sous-système est égale à l'augmentation du volume (de l'énergie interne) du deuxième sous-système.

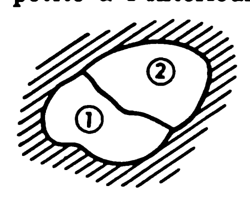


Fig. 5-1.

Plus haut, nous avons déjà établi un critère d'équilibre important pour un système isolé : nous avons montré notamment qu'à l'état d'équilibre thermodynamique l'entropie d'un système isolé conserve une valeur constante (maximale), si bien que

$$dS_{sys} = 0. \tag{5-66}$$

L'entropie étant une grandeur qui jouit de la propriété d'additivité, on a pour le cas considéré

$$S_{sys} = S_1 + S_2, \tag{5-67}$$

et, en vertu de (5-66),

$$dS_{sys} = dS_1 + dS_2 = 0. \tag{5-68}$$

De l'équation

$$T\,dS = dU + p\,dV$$

on déduit

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV. \tag{5-69}$$

Ainsi, pour le sous-système *1*:

$$dS_1 = \frac{1}{T_1}dU_1 + \frac{p_1}{T_1}dV_1 \tag{5-70}$$

et pour le sous-système *2*

$$dS_2 = \frac{1}{T_2}dU_2 + \frac{p_2}{T_2}dV_2. \tag{5-71}$$

Conformément à l'équation (5-68), on obtient :

$$\frac{1}{T_1}dU_1 + \frac{p_1}{T_1}dV_1 + \frac{1}{T_2}dU_2 + \frac{p_2}{T_2}dV_2 = 0. \tag{5-72}$$

L'équation (5-72) peut être mise sous la forme:

$$\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right) dU_1+\left(\frac{p_1}{T_1}-\frac{p_2}{T_2}\right) dV_1=0. \qquad (5\text{-}73)$$

Nous avons déjà fait observer que le volume et l'énergie interne de chacun des sous-systèmes pouvaient varier indépendamment l'un de l'autre et il est donc possible que les volumes des sous-systèmes varient, alors que leurs énergies internes restent constantes ou inversement la variation des énergies internes des sous-systèmes a lieu sans que les volumes des sous-systèmes se modifient. En d'autres termes, les différentielles dV_1 et dU_1 sont en principe indépendantes l'une de l'autre. S'il en est ainsi, le premier membre de l'équation (5-73) ne peut être nul que si les facteurs des différentielles dV_1 et dU_1 sont séparément et indépendamment l'un de l'autre nuls, c'est-à-dire:

$$\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}=0 \qquad (5\text{-}74)$$

et

$$\frac{p_1}{T_1}-\frac{p_2}{T_2}=0. \qquad (5\text{-}75)$$

De (5-74), on déduit

$$T_1 = T_2, \qquad (5\text{-}76)$$

et, en tenant compte de (5-76), on obtient de (5-75)

$$p_1 = p_2. \qquad (5\text{-}77)$$

On aboutirait évidemment à cette même conclusion quels que soient les deux sous-systèmes en lesquels on a partagé par la pensée le système. Ainsi, en état d'équilibre la température et la pression sont les mêmes dans toutes les parties du système isolé.

Une question se pose: la conclusion obtenue est-elle générale, autrement dit, est-elle applicable à tout système isolé ou, au contraire, a-t-on fait, au cours de sa déduction, quelques suppositions simplificatrices qui limitent son domaine d'application?

En effet, nous avons admis toute une série de restrictions. Premièrement, nous avons employé l'équation thermodynamique fondamentale non sous sa forme la plus générale:

$$TdS = dU + dL,$$

mais sous la forme

$$TdS = dU + pdV, \qquad (5\text{-}78)$$

autrement dit, nous nous sommes limités au cas où le seul travail effectué était celui de détente. Si nous avions considéré d'autres formes de travail (un système dans un champ de potentiel, par exemple, un gaz dans un champ de gravitation), nous aurions obtenu dans certains cas des conditions d'équilibre autres que celles données plus haut. Pourtant, on peut montrer sans peine que même dans ces cas, la condition (5-76) qui exprime l'égalité des températures dans tout le volume du système resterait inchangée et que seule la condition (5-77) se modifierait. Par exemple, pour un gaz se trouvant dans le champ de gravitation, nous

serions arrivés à la conclusion que la pression dans la colonne de gaz croît avec la diminution de la hauteur.

Deuxièmement, nous avons supposé que la surface séparant les sous-systèmes ne présentait aucune particularité méritant d'être prise en considération. Une telle supposition n'est pas justifiée lorsque la substance des sous-systèmes se trouve sous des phases différentes. Aussi, en toute rigueur, doit-on prendre en ligne de compte la couche superficielle qui possède, comme nous le verrons plus loin (voir par. 5-9) plusieurs propriétés particulières. Dans ce dernier cas, on devrait ajouter encore un terme, celui qui exprime l'énergie de la couche superficielle. Remarquons toutefois, que même dans ce cas la condition (5-76) restera valable. Quant à la condition (5-77), elle restera inchangée si la surface de séparation des phases est plane et sera remplacée par une autre (voir par. 5-9) si cette surface est courbe.

5-4. Conditions d'équilibre entre les phases

Dans le paragraphe précédent nous avons analysé les conditions d'équilibre pour un système isolé constitué d'une seule phase et nous avons montré qu'à l'état d'équilibre, la température et la pression sont les mêmes dans toutes les parties d'un tel système.

Maintenant, nous nous proposons d'étudier des systèmes isolés comportant deux (ou plusieurs) phases, et de déterminer les conditions d'équilibre générales entre ces phases.

Soit un système thermodynamique isolé, constitué de deux sous-systèmes *1* et *2*. Appliquons la même méthode que celle utilisée dans le paragraphe précédent à la seule différence près que la substance se trouvera dans deux phases différentes et en quantité variable dans les sous-systèmes, puisqu'elle peut passer d'une phase à l'autre.

Soit donc un système tel que $V_{sys} = \text{const}$, $G_{sys} = \text{const}$ et $U_{sys} = \text{const}$, G_{sys} étant la quantité totale de substance dans le système.

Un tel système peut être, par exemple, un récipient de volume constant avec des parois assurant une isolation thermique parfaite et dont une partie est remplie d'eau et l'autre de vapeur d'eau.

On peut donc écrire

$$V_{sys} = V_1 + V_2 ; \qquad (5\text{-}79)$$

$$G_{sys} = G_1 + G_2 ; \qquad (5\text{-}80)$$

$$U_{sys} = U_1 + U_2, \qquad (5\text{-}81)$$

les indices *1* et *2* se rapportant respectivement à la première et la deuxième phase.

On voit qu'à la différence du système homogène isolé considéré précédemment, ici, outre les grandeurs V et U, intervient encore la quantité de substance dans chacun des sous-systèmes (phases) considérés.

Pour ce système on déduit des relations (5-79) à (5-81)

$$dV_1 = -dV_2 ; \qquad (5\text{-}82)$$

$$dG_1 = -dG_2 ; \qquad (5\text{-}83)$$

$$dU_1 = -dU_2 \qquad (5\text{-}84)$$

et, comme auparavant,

$$dS_{sys} = 0$$

et

$$S_{sys} = S_1 + S_2.$$

Donc,

$$dS_{sys} = dS_1 + dS_2 = 0. \tag{5-85}$$

Analysons maintenant l'expression donnant la différentielle totale de l'entropie pour le sous-système *1*. Il est évident que l'entropie S_1 du sous-système doit être considérée non seulement comme une fonction du volume V_1 du sous-système et de son énergie interne U_1, ainsi que nous l'avons fait lors de l'étude d'un système à une seule phase, mais aussi comme une fonction de la quantité de substance G_1 dans le sous-système, c'est-à-dire $S_1 = f(V_1, U_1, G_1)$. Alors, vu cette circonstance, on a :

$$dS_1 = \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)_{V_1, G_1} dU_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\right)_{U_1, G_1} dV_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial G_1}\right)_{U_1, V_1} dG_1. \tag{5-86}$$

On a montré précédemment [cf. (4-40) *]

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, G} = \frac{1}{T};$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U, G} = \frac{p}{T};$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial G}\right)_{U, V} = -\frac{\varphi}{T}.$$

En utilisant ces dernières relations, on peut écrire l'équation (5-86) sous la forme ** :

$$dS_1 = \frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{p_1}{T_1} dV_1 - \frac{\varphi_1}{T_1} dG_1. \tag{5-87}$$

---

* En toute rigueur, l'équation (4-40) s'écrit sous une forme un peu différente :

$$(\partial s/\partial u)_v = 1/T.$$

Cependant, puisque $S = sG$ et $U = uG$, en dérivant pour $G = \text{const}$, on obtient

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, G} = \frac{1}{T}.$$

La même remarque concerne l'équation (4-41).

** Dans le cas général de l'équation (5-86) il découle, compte tenu de (5-62),

$$T\,dS = dU + p\,dV - \varphi\,dG. \tag{5-88}$$

C'est sous cette forme que s'écrit l'équation du deuxième principe de la thermodynamique pour les systèmes dont la quantité de substance est variable.

Par analogie, l'entropie du sous-système *2* sera

$$dS_2 = \frac{1}{T_2}\,dU_2 + \frac{p_2}{T_2}\,dV_2 - \frac{\varphi_2}{T_2}\,dG_2. \qquad (5\text{-}89)$$

En portant dans l'équation (5-85) les expressions de dS_1 et dS_2 et utilisant les relations (5-82) à (5-84), on obtient :

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) dU_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2}\right) dV_1 - \left(\frac{\varphi_1}{T_1} - \frac{\varphi_2}{T_2}\right) dG_1 = 0. \qquad (5\text{-}90)$$

Puisque les différentielles dU_1, dV_1 et dG_1 sont indépendantes l'une de l'autre (pour les mêmes raisons que celles exposées au paragraphe précédent au sujet de l'indépendance de dV_1 et dU_1), le premier membre de l'équation (5-89) ne peut être identiquement nul que si les facteurs des différentielles dU_1, dV_1 et dG_1 sont nuls, c'est-à-dire si

$$\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = 0, \qquad (5\text{-}91)$$

$$\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} = 0 \qquad (5\text{-}92)$$

et

$$\frac{\varphi_1}{T_1} - \frac{\varphi_2}{T_2} = 0. \qquad (5\text{-}93)$$

Des deux premières relations on déduit les conditions déjà connues

$$T_1 = T_2$$

et

$$p_1 = p_2,$$

alors que l'équation (5-93) exprime une nouvelle condition

$$\varphi_1 = \varphi_2. \qquad (5\text{-}94)$$

On voit donc que si deux phases sont en équilibre, elles ont mêmes températures, mêmes pressions et mêmes potentiels chimiques. En procédant de façon analogue, on obtiendrait le même résultat pour des systèmes dont le nombre de phases en présence est supérieur à deux.

5-5. Changements de phase

On appelle *changement de phase* (ou changement d'état) le passage de la substance d'une phase à une autre coexistant avec la première. Lorsqu'on considère les phases d'une substance chimiquement pure on a généralement en vue les états physiques de la substance et, de ce fait, on parle des phases gazeuse, liquide et solide. Cependant la notion de phase est, en toute rigueur, un peu plus étroite que celle d'état physique : certaines substances (la glace, par exemple) peuvent

exister à l'état solide sous plusieurs phases. Malgré cela, par changement de phase nous entendrons dans la suite de cet ouvrage justement le passage de la substance d'un état physique à un autre (sauf mention spéciale).

L'expérience quotidienne nous apprend qu'une même substance peut exister, suivant les conditions extérieures (la pression et la température), dans des états physiques différents. C'est ainsi, par exemple, qu'à la pression atmosphérique normale, l'eau existe à l'état liquide entre 0 et 100 °C. A une température inférieure à 0 °C et la pression atmosphérique normale, l'eau se transforme en glace, c'est-à-dire passe à sa phase solide; si elle est chauffée à une température supérieure à 100 °C, elle passe à l'état de vapeur. Nous savons également que les températures de solidification et d'ébullition des substances varient en fonction de la pression.

Les caractéristiques physiques de la substance et notamment la densité diffèrent selon l'état physique de cette substance. Cette différence s'explique par la nature de l'interaction entre les molécules. Dans ce qui suit, nous nous bornerons à une explication simplifiée basée sur le phénomène d'association, c'est-à-dire de formation de complexes comportant un nombre plus ou moins grand de molécules. Lorsqu'une substance passe de la phase liquide à la phase solide, la chaleur correspondant à ce changement de phase est dépensée aussi bien pour assurer le travail de détente que pour vaincre les forces d'interaction moléculaire, c'est-à-dire pour détruire les complexes associés. Il en résulte une diminution de la densité de la substance. Au cours de la fusion ou de la sublimation, la chaleur de changement de phase est dépensée pour la destruction de la structure cristalline du corps solide.

Lorsque la pression augmente, l'association dans la phase de vapeur progresse. Etant donné que la phase liquide est soumise à une pression interne assez grande, le facteur déterminant est la température et non la pression. Lorsque la température s'élève, le phénomène d'association se ralentit. Donc, lorsque la température et la pression augmentent, la chaleur de vaporisation diminue.

Le passage direct de la phase solide à la phase gazeuse sous des pressions très basses s'appelle *sublimation*. De ce qui précède il est évident que la chaleur de sublimation doit être assez grande (supérieure à la chaleur de fusion et à celle de vaporisation).

Le changement de phase entraîne généralement une brusque variation de la densité de la substance. En cas de vaporisation et de sublimation la densité de la phase gazeuse est toujours inférieure à celle de la phase condensée *. Quant à la fusion, tout dépend de la nature de la substance: la densité de la phase solide peut être supérieure ou inférieure à celle de la phase liquide.

---

* La phase liquide et la phase solide sont parfois désignées par le terme commun de « phase condensée ».

On a adopté la classification suivante des points de changement de phase: le point de passage « liquide-vapeur » s'appelle *point d'ébullition* (ou point de condensation), le point de passage « solide-liquide » s'appelle *point de fusion* (ou point de solidification ou de congélation), et le point de passage « solide-vapeur » porte le nom de *point de sublimation.*

A chaque valeur de la température, sous une pression donnée, correspond, pour la substance considérée dans la phase liquide ou gazeuse, une composition bien déterminée des associations de molécules. Les associations sont d'autant plus petites que la température est plus grande à la pression donnée. Ce qui ne veut pas dire qu'à chaque température correspondent des associations d'une seule dimension: à toute température coexistent des associations de dimensions différentes, mais plus la température est élevée, plus le nombre des petites associations est grand et plus celui des grosses associations est petit.

Ainsi, l'élévation de la température provoque dans la substance un fractionnement des associations de molécules (la friabilité des cristaux dans la phase solide). Ce phénomène s'accélère notablement au voisinage des points de changement de phase en lesquels la structure moléculaire de la substance subit une variation en forme de saut.

Certaines substances peuvent former à l'état solide plusieurs modifications cristallines (les variétés allotropiques de la glace, par exemple). Chacune de ces modifications n'existe que dans un domaine bien déterminé des paramètres d'état qui la caractérisent et se transforme en une autre lorsque ces paramètres varient. Chacune de ces modifications représente une phase: le passage d'une phase à une autre s'accompagne d'une absorption ou d'un dégagement de chaleur de changement de phase et d'une variation correspondante de la densité de la substance. Les phases différentes des corps solides se rencontrent assez souvent: on examinera quelques exemples plus loin au par. 6-1.

La *règle des phases de Gibbs* joue un rôle important dans l'analyse des équilibres entre les phases et des changements de phase. Cette règle établit une relation entre le nombre de variables indépendantes intensives déterminant l'état d'un système thermodynamique en équilibre (ces variables indépendantes sont souvent appelées variance ou *degrés de liberté du système*), le nombre de phases et le nombre de constituants du système *.

---

* Plus haut (voir par. 1-5) nous avons défini les constituants comme étant des substances pures qui entrent dans un mélange. Plus exactement, il convient d'appeler constituant d'un système thermodynamique une portion de ce système dont la quantité peut varier indépendamment de la quantité des autres portions. Il en découle que dans un système composé par substances qui n'interagissent pas chimiquement, le nombre de constituants est égal à celui des substances pures qui forment ce système. Si les substances composant le système entrent en réaction chimique, le nombre de constituants est toujours inférieur

La règle des phases s'exprime par la relation suivante:

$$\psi = n - r + 2, \tag{5-95}$$

où ψ est le nombre de degrés de liberté (ou la variance) du système thermodynamique; n, le nombre de constituants du système; r, le nombre de phases du système.

La règle des phases, qui est valable pour les systèmes comportant un nombre quelconque de constituants, joue un rôle particulièrement important en thermodynamique chimique. Dans le cas d'une substance pure (système à un constituant, $n = 1$) la règle des phases devient:

$$\psi = 3 - r. \tag{5-96}$$

Il en résulte que pour les substances pures dans un système à une seule phase ($r = 1$), le nombre de degrés de liberté $\psi = 2$. Ces variables indépendantes peuvent être p et T, par exemple. Cela signifie que si l'on donne arbitrairement la pression et la température, tous les autres paramètres intensifs (le volume spécifique, l'entropie. l'enthalpie, etc.) de ce système seront déterminés de façon univoque. Ainsi, trois grandeurs thermodynamiques intensives quelconques qui définissent l'état d'une substance donnée (par exemple, p, T et V) représentent un groupe de variables dont deux sont indépendantes et la troisième est une fonction de ces deux variables indépendantes.

Envisageons un système composé comme auparavant d'une substance pure non pas sous une seule, mais sous deux phases en équilibre entre elles. Puisque dans ce cas $r = 2$, le système ne possède qu'un seul degré de liberté (on dit aussi, qu'il est monovariant). Cela signifie que les variables indépendantes qui déterminent entièrement l'état d'équilibre de chaque phase du système peuvent être par exemple la pression p ou la température T. Cette conclusion est très importante. En effet, si l'on connaît la température de changement de phase, par exemple, on peut définir univoquement toutes les autres grandeurs thermodynamiques intensives de chacune des phases: la pression au point de changement, les densités de la substance dans chacune des phases en présence, les enthalpies spécifiques, les entropies, etc.

On peut tracer la courbe de changement de phase dans un diagramme p-T, en portant les points représentatifs des états correspondant aux pressions et aux températures de changement de phase.

Si l'on étudie un système à un seul constituant sous trois phases ($r = 3$), on constate que son nombre de degrés de liberté est nul. La nullité de la variance signifie que dans un système à un seul constituant, les trois phases ne peuvent être en équilibre, l'une avec l'autre, qu'à une température et une pression bien déterminées, ca-

---

au nombre de substances pures, il est égal au nombre de substances pures diminué de celui des réactions indépendantes qui peuvent se produire entre les substances.

Il est évident qu'une substance pure est un système à un constituant.

ractéristiques de la substance concrète donnée. Sur la courbe de changement de phase tracée dans le diagramme p - T, l'état correspondant à la coexistence des trois phases sera représenté par un point (dit *point triple*). Pour une substance pure, le point triple le plus caractéristique est celui où coexistent les phases solide, liquide et vapeur. Pour l'eau, le point triple correspond à la température 0,01 °C et à la pression 610,8 Pa (0,006228 kgf//cm²). Nous avons souligné précédemment que certaines substances pouvaient exister à l'état solide sous plusieurs phases. Il est évident que de telles substances peuvent avoir plusieurs points triples. Le point triple où la substance coexiste dans trois états physiques est parfois appelé point triple principal.

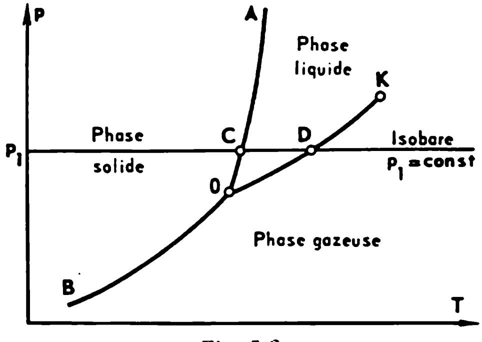


Fig. 5-2.

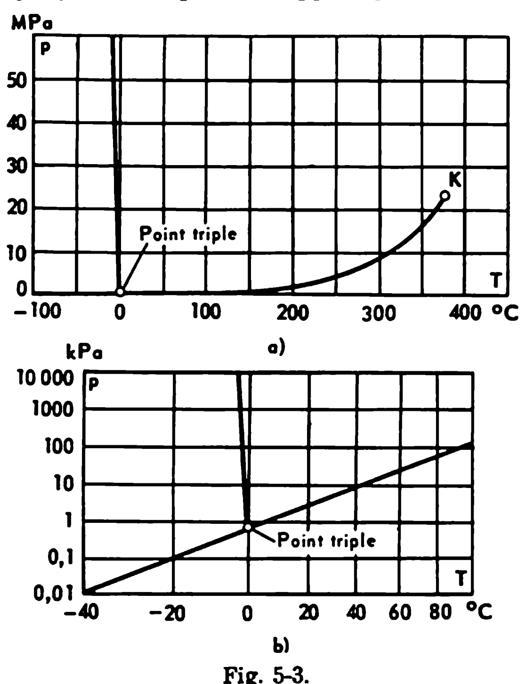


Fig. 5-3.

La fig. 5-2 représente un diagramme p-T typique de la substance avec les courbes de changement de phase. A gauche de la courbe AOB se trouve le domaine d'existence de la phase solide.

A droite de la courbe *KOB* se situe le domaine de la phase gazeuse de la substance et entre les courbes *OA* et *OK* s'étend le domaine de la phase liquide. Il est clair qu'en disposant d'un diagramme *p-T* de la substance, nous pouvons toujours déterminer l'état (solide, liquide ou gazeux) dans lequel se trouve cette substance pour une pression p et une température T données. On voit sur le diagramme *p-T* que la ligne *OB* est la courbe de sublimation de la substance, la ligne *OA* la courbe de fusion (de solidification) et la ligne *OK* la courbe d'ébullition (de condensation). La courbe d'ébullition est généralement appelée courbe (ou ligne) de saturation. Le point *O* représente le point triple où la substance existe sous trois états physiques. La courbe de sublimation *OB* se prolonge vers le bas, dans le sens des températures basses. La courbe de fusion *OA* va vers le haut dans le sens des pressions élevées; les expériences réalisées jusqu'à présent montrent que la courbe de fusion ne finit pas même pour des pressions extrêmement élevées (de l'ordre de quelques dizaines et même de centaines de milliers d'atmosphères). La courbe *OK* est bornée en un point *K* dit point critique. Etant donné que les propriétés des diverses substances sont différentes, leurs diagrammes *p-T* le seront en conséquence.

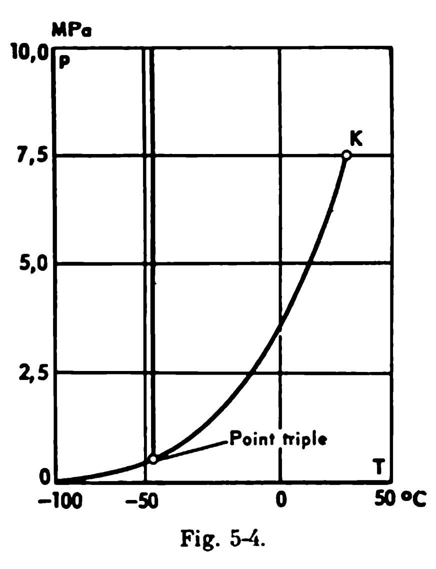


Fig. 5-4.

On voit sur la fig. 5-2 que la courbe de sublimation et la courbe de saturation ont une pente positive. Cela signifie que la température de changement de phase (la température de sublimation et d'ébullition) croît avec la pression. Cette loi est valable pour toutes les substances pures connues. Quant à la courbe de fusion, elle peut avoir, suivant la nature de la substance, une pente positive ou négative.

Le diagramme *p-T* (fig. 5-2) permet aussi de voir comment change l'état d'une substance lorsqu'on l'échauffe à pression constante. En nous déplaçant, suivant l'isobare p_1 = const, à partir du domaine correspondant à l'état solide de la substance, nous traversons la courbe de fusion au point *C*; la substance passe à l'état liquide. Au cours de l'échauffement ultérieur nous traversons la courbe de saturation *OK* au point *D*; la substance se transforme en vapeur. Le déplacement ultérieur sur l'isobare p_1 = const dans le sens des températures plus élevées correspond à l'échauffement de la substance dans la phase gazeuse (vapeur).

Nous reproduisons à titre d'exemple les diagrammes p-T pour l'eau (fig. 5-3) et pour le bioxyde de carbone (fig. 5-4). La pente négative de la courbe de fusion apparaît clairement sur le premier diagramme (l'échelle de la fig. 5-3, *a* est plus petite que celle de la fig. 5-3, *b*).

5-6. Equation de Clapeyron-Clausius

Considérons deux phases (*1* et *2*) en équilibre entre elles à la pression p et la température T. Comme nous le savons, pour les phases en équilibre est vérifiée la condition (5-94):

$$\varphi_1 (p, T) = \varphi_2 (p, T).$$

Modifions dans chacune de ces phases la température d'une quantité dT et la pression d'une quantité dp. Si, en faisant varier la température, nous modifions la pression de manière telle que pour $T + dT$ les phases restent en équilibre, il est évident que les potentiels des phases seront alors égaux entre eux:

$$\varphi_1 (p + dp, T+dT) = \varphi_2 (p + dp, T + dT). \qquad (5\text{-}97)$$

La fonction $\varphi (p + dp, T + dT)$ peut être évidemment développée en série de Maclaurin de la façon suivante:

$$\varphi (p+dp, T+dT) = \varphi (p, T) + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_p dT. \qquad (5\text{-}98)$$

En vertu des équations (5-34) et (5-35) on a:

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial p}\right)_T = v; \qquad (5\text{-}99)$$

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_p = -s, \qquad (5\text{-}100)$$

et, par conséquent, la série (5-98) peut être mise sous la forme:

$$\varphi (p + dp, T + dT) = \varphi (p, T) + v\, dp - s dT. \qquad (5\text{-}101)$$

En portant cette expression dans les deux membres de l'équation (5-97), on obtient:

$$\varphi_1 (p, T) + v_1 dp - s_1 dT = \varphi_2 (p, T) + v_2 dp - s_2 dT.$$

Puisque $\varphi_1 (p, T) = \varphi_2 (p, T)$, on obtient finalement l'équation de la courbe de changement de phase connue sous le nom d'équation de Clapeyron-Clausius:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}. \qquad (5\text{-}102)$$

Cette équation établit une relation univoque entre la pente de la ligne de changement de phase dans le diagramme *p-T*, la différence des entropies (s_2 et s_1) des phases en équilibre et la différence des volumes spécifiques (v_2 et v_1) de ces phases. Puisque, comme nous le savons, pour une température constante donnée, la substance passe d'une phase à une autre à pressions des phases égales, c'est-à-dire suivant une isobare, et la température des deux phases est la même lors de ce passage, l'équation du second principe de la thermodynamique

$$T\,ds = di - v\,dp \qquad (4\text{-}29)$$

s'écrit dans le cas considéré (pour $p = \text{const}$) sous la forme:

$$T\,ds = di. \qquad (5\text{-}103)$$

En intégrant cette relation entre deux points quelconques *1* et *2* et en tenant compte du fait que la grandeur T est constante dans la transformation considérée, on obtient

$$T\,(s_2 - s_1) = i_2 - i_1. \qquad (5\text{-}104)$$

Relativement au changement de phase, la grandeur $(i_2 - i_1)$ représente la différence d'enthalpies des phases en équilibre. Cette différence d'enthalpies exprime la *chaleur de changement de phase*, c'est-à-dire la quantité de chaleur qui est absorbée (ou dégagée) par une certaine quantité (généralement 1 kg) d'une substance lorsqu'elle passe d'une phase à une autre.

En désignant cette chaleur de changement de phase par r:

$$r = i_2 - i_1, \qquad (5\text{-}105)$$

on déduit de (5-104)

$$s_2 - s_1 = \frac{r}{T}. \qquad (5\text{-}106)$$

En portant cette expression de la différence d'entropies dans l'équation (5-102), on obtient l'équation de Clapeyron-Clausius sous la forme suivante:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{r}{T\,(v_2 - v_1)}. \qquad (5\text{-}107)$$

Changement de phase « liquide-vapeur ». Appliquée au changement de phase « liquide-vapeur », l'équation (5-107) peut être mise sous la forme

$$\frac{dp_s}{dT} = \frac{r}{T\,(v'' - v')}, \qquad (5\text{-}108)$$

où r est la chaleur de vaporisation; v'', le volume spécifique de la vapeur sur la courbe de saturation; v', le volume spécifique du li-

quide sur la courbe de saturation; p_s, la pression d'équilibre aux points de changement de phase « liquide-vapeur » *.

La densité de la vapeur étant toujours inférieure à celle du liquide : $v'' > v'$, il résulte de l'équation (5-108) que pour le changement de phase « liquide-vapeur » on a toujours $dp_s/dT > 0$, c'est-à-dire que la pression de saturation augmente lorsque la température s'élève. L'équation de Clapeyron-Clausius établit une relation entre la dérivée de la pression de saturation par rapport à la température et les propriétés calorifiques (r) et thermiques (v', v'') de la substance sur la courbe de saturation. Les tentatives entreprises en vue d'intégrer l'équation de Clapeyron-Clausius et d'expliciter donc la variation de la pression de saturation en fonction de la température présentent un grand intérêt pratique.

Si la pression de la vapeur est faible, le volume spécifique de la vapeur est de plusieurs ordres de grandeur supérieur au volume spécifique du liquide, c'est-à-dire $v'' \gg v'$, si bien que la différence $(v'' - v')$ qui figure au dénominateur dans le second membre de l'équation (5-108) peut être remplacée, avec un degré de précision suffisant, simplement par v''. En outre, si la pression de la vapeur est peu élevée, cette vapeur peut être assimilée avec une bonne approximation à un gaz parfait pour lequel on a d'après l'équation de Clapeyron :

$$v'' = \frac{RT}{p_s}. \tag{5-109}$$

En portant cette expression de v'' dans l'équation (5-108) et en effectuant quelques transformations peu compliquées, on obtient :

$$\frac{d \ln p_s}{dT} = \frac{r}{RT^2}, \tag{5-110}$$

d'où

$$\ln p_s = \int \frac{r}{RT^2}\, dT + \text{const.} \tag{5-111}$$

Etant donné qu'aux basses pressions la chaleur de vaporisation ne dépend que faiblement de la température **, on peut considérer que dans nombre de cas r est pratiquement indépendant de la température. On peut donc sortir r du signe de l'intégrale dans l'équation (5-111), ce qui donne :

$$\ln p_s = -\frac{r}{RT} + \text{const.} \tag{5-112}$$

Pour déterminer la valeur de la constante intervenant au second membre de l'équation (5-112), il est nécessaire de connaître celle de

* Partout, dans la suite de cet ouvrage, l'indice s se rapporte aux grandeurs sur la courbe de saturation et les indices $'$ et $''$ respectivement aux grandeurs caractérisant le liquide et la vapeur à l'état de saturation.

** L'allure de la courbe de variation de r en fonction de T sera étudiée de façon plus détaillée au par. 6-6.

la pression de saturation p_s à une température fixe quelconque. La constante d'intégration est généralement déterminée à partir de la température d'ébullition normale $T_{é.n.}$, c'est-à-dire de la température à laquelle le liquide se met en état d'ébullition à la pression atmosphérique normale (p_s = 760 mm Hg = 101,325 kPa = =1 atmosphère dite physique et désignée par « atm »). De l'équation (5-112) on obtient:

$$\ln \frac{p_s}{1_{atm}} = \frac{r}{R}\left(\frac{1}{T_{é.n.}} - \frac{1}{T}\right). \quad (5\text{-}113)$$

Dans certains cas on peut rencontrer l'équation (5-113) sous la forme suivante:

$$\ln p_s = \frac{r}{R}\left(\frac{1}{T_{é.n.}} - \frac{1}{T}\right). \quad (5\text{-}114)$$

En utilisant cette dernière forme, on doit avoir en vue que la grandeur p_s est exprimée ici en atmosphères physiques, autrement dit, la grandeur dont on prend le logarithme est une grandeur sans dimension représentant le rapport de la pression au point cherché à la pression atmosphérique normale. Il est clair qu'on ne doit pas porter dans l'équation (5-114) les valeurs de p_s exprimées dans d'autres unités (kPa, kgf/cm², mm Hg, etc.), parce que la valeur de $T_{é.n.}$ intervenant dans le second membre de l'équation représente la température d'ébullition du liquide à une pression égale précisément à 1 atmosphère physique. Si au lieu de $T_{é.n.}$ on utilise une température d'ébullition à une pression égale par exemple à 100 kPa, à 1 kgf/cm² ou à 1 mm Hg, etc., la valeur de p_s intervenant dans le premier membre de l'équation (5-114) devra être exprimée respectivement en kPa, en kgf/cm², en mm Hg, etc.

Autrement dit, lorsque nous déterminons la constante d'intégration non pas d'après la valeur de $T_{é.n.}$, mais à partir d'une valeur connue de la pression de saturation à une température quelconque (désignons-la par T^*), l'équation (5-112) prend la forme

$$\ln \frac{p_s}{p_s(T^*)} = \frac{r}{R}\left(\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T}\right). \quad (5\text{-}115)$$

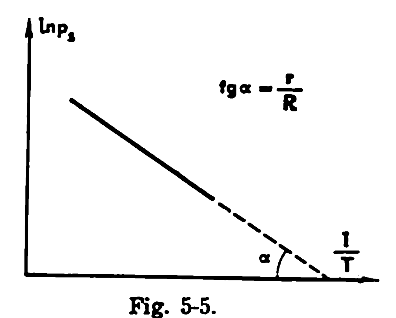


Fig. 5-5.

Il découle de l'équation (5-112) qu'à des pressions peu élevées la fonction $\ln p_s = f(1/T)$ doit être linéaire. Les données expérimentales sur la variation de p_s en fonction de T_s montrent qu'en effet la grandeur $\ln p_s$ varie linéairement en fonction de $1/T$ (fig. 5-5).

Il convient de signaler une circonstance intéressante. On a déjà fait observer que l'équation (5-112) n'est applicable que pour des pressions basses. On pourrait en conclure que la linéarité de la fonction $\ln p_s = f(1/T)$ ne devrait avoir lieu qu'aux faibles pressions. Or, les données expérimentales montrent que pour de nombreuses substances la fonction $\ln p_s = f(1/T)$ reste également liné-

aire dans le domaine des hautes pressions où la vapeur ne peut être considérée comme un gaz parfait, la valeur de v' ne peut être négligée devant v'', et la valeur de r dépend considérablement de la température. Cette circonstance est assez surprenante et l'on se demande si elle n'est pas due à une nouvelle loi thermodynamique. Cette coïncidence peut être expliquée comme suit.

En multipliant par p le numérateur et le dénominateur du second membre de l'équation (5-108), on obtient:

$$\frac{dp}{dT}=\frac{rp}{Tp\,(v''-v')},$$

d'où, en posant $p\,(v''-v')=\beta$, il vient:

$$\frac{d\ln p}{dT}=\frac{r}{T\beta}. \qquad (5\text{-}116)$$

Puisque, en vertu de (5-105), on a

$$r=i''-i', \qquad (5\text{-}117)$$

et [cf. (2-47a)]

$$i=u+pv,$$

il vient:

$$r=(u''-u')+p\,(v''-v'), \qquad (5\text{-}118)$$

ce qui signifie que la chaleur de vaporisation peut être considérée comme étant égale à la somme de deux termes: la différence des énergies internes des phases $(u''-u')$ et la grandeur $p\,(v''-v')$. La quantité $(u''-u')$, appelée parfois chaleur de désagrégation, représente la quantité de chaleur qu'il faut fournir à une certaine quantité de substance pour vaincre, pendant la vaporisation, les forces de cohésion moléculaire. La grandeur $\beta=p\,(v''-v')$ représente, évidemment, le travail de détente de la substance lorsqu'elle passe de l'état de volume spécifique v' à l'état de volume spécifique v'' *.

Comme le prouvent de nombreuses données expérimentales, le rapport r/β peut être décrit avec une bonne précision par une relation empirique de la forme:

$$\frac{r}{\beta}=\frac{r_0}{TK}, \qquad (5\text{-}119)$$

où r_0 est la chaleur de vaporisation à une température fixe; K est une constante.

En portant (5-119) dans (5-116), on obtient:

$$\frac{d\ln p}{dT}=\frac{r_0}{KT^2}. \qquad (5\text{-}120)$$

Cette dernière équation a la même structure que l'équation (5-110). En l'intégrant on obtient la fonction linéaire $\ln p_s=f\,(1/T)$.

En intégrant l'équation (5-110), nous avons supposé que la valeur de r était constante puisqu'aux basses pressions elle varie très peu avec la température. Pourtant, dans certains cas, pour assurer une meilleure concordance avec les données expérimentales, il s'avère utile de prendre en considération cette faible dépendance de r vis-à-vis de la température, en utilisant à cet effet une relation linéaire simple:

$$r=a-bT, \qquad (5\text{-}121)$$

* En toute rigueur, l'examen séparé des grandeurs $(u''-u')$ et $p\,(v''-v')$ est, dans une certaine mesure, conventionnel parce que la dissociation moléculaire entraîne forcément une augmentation du volume spécifique de la substance.

où a et b sont des constantes calculées à partir des données expérimentales relatives au rapport entre la chaleur de vaporisation et la température.

En portant (5-121) dans l'équation (5-111) et en intégrant cette dernière, on obtient:

$$\ln p_s = -\frac{1}{R}\left(\frac{a}{T} + b \ln T\right) + \text{const}, \tag{5-122}$$

d'où

$$\ln \frac{p_s}{p_s(T^*)} = \frac{a}{R}\left(\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T}\right) + \frac{b}{R}\ln\frac{T^*}{T}, \tag{5-123}$$

$p_s(T^*)$ étant la valeur connue de la pression de saturation à la température T^*.

Changement de phase « solide-liquide ». S'agissant du changement de phase « solide-liquide » (la fusion), l'équation (5-107) peut être mise sous la forme

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_{\text{liq}} - v_{\text{sol}})}, \tag{5-124}$$

où λ est la chaleur de fusion; v_{liq} le volume spécifique du liquide sur la courbe de fusion; v_{sol} le volume spécifique de la phase solide sur la courbe de fusion.

Etant donné que les densités de la substance sont généralement d'un même ordre de grandeur dans la phase solide et dans la phase liquide, les valeurs de v_{liq} et de v_{sol} sont très voisines l'une de l'autre. Deux cas peuvent se présenter soit que la densité du corps solide est supérieure à celle du liquide ($v_{\text{liq}} > v_{\text{sol}}$) soit que, inversement, la densité du corps solide est inférieure à celle du liquide ($v_{\text{lim}} < < v_{\text{sol}}$). De l'équation (5-124) il est évident que dans le premier de ces cas $dp/dT > 0$, c'est-à-dire que la température de fusion s'élève lorsque la pression augmente. Dans le deuxième cas, pour lequel $v_{\text{liq}} < v_{\text{sol}}$, la valeur de dp/dT est, comme il découle de l'équation (5-124), négative, ce qui signifie que la température de fusion diminue lorsque la pression augmente. Ainsi, pour certaines substances (l'eau, par exemple) la courbe de fusion dans le diagramme p-T présente une pente négative (voir fig. 5-3).

Changement de phase « solide-vapeur ». Dans le cas du changement de phase « solide-vapeur » (la sublimation) l'équation (5-107) peut s'écrire sous la forme:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(v_{\text{vap}} - v_{\text{sol}})}, \tag{5-125}$$

où L est la chaleur de sublimation; v_{vap} le volume spécifique de la vapeur sur la courbe de sublimation; v_{sol} le volume spécifique du corps solide sur la courbe de sublimation.

Puisque la sublimation ne se produit généralement que sous des pressions basses (inférieures à celle au point triple), le volume spécifique de la vapeur sur la courbe de sublimation est de plusieurs ordres de grandeur supérieur à celui de la phase solide. De ce fait, en vertu de l'équation (5-125), la valeur de dp/dT dans le changement

de phase « solide-vapeur » est supérieure à zéro, autrement dit, la courbe de sublimation a dans le diagramme p-T une pente positive.

Il est évident qu'au cours de la sublimation $v_{vap} \gg v_{sol}$, si bien que la valeur de v_{sol} peut être négligée dans l'équation (5-125). Le volume spécifique de la vapeur sur la courbe de sublimation s'exprime, avec un haut degré de précision, par l'équation de Clapeyron:

$$v_{vap} = \frac{RT}{p},$$

et l'équation (5-125) prend la forme

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{L}{RT^2}. \tag{5-126}$$

Connaissant la variation de la chaleur de sublimation en fonction de la température, on peut intégrer cette dernière équation.

En conclusion de ce paragraphe, signalons une application intéressante de l'équation de Clapeyron-Clausius. Nous avons indiqué au par. 3-4 qu'un problème extrêmement important était la détermination des corrections à apporter dans toute échelle empirique de températures en vue de la rattacher à l'échelle thermodynamique de températures, c'est-à-dire pour construire l'échelle thermodynamique à partir d'une échelle empirique concrète de températures (de l'échelle d'un thermomètre à gaz, par exemple). Au chap. 3 nous avons donné une équation exprimant les valeurs des corrections à apporter dans l'échelle internationale pratique de températures pour la rattacher à l'échelle thermodynamique. Mais comment ont été déterminées ces corrections elles-mêmes? Il existe plusieurs méthodes pour déterminer ces corrections, c'est-à-dire les différences entre les températures (T) de l'échelle thermodynamique et les températures (T^*) d'une échelle pratique ou, autrement dit, pour définir la fonction $T = f(T^*)$. L'une de ces méthodes est basée sur l'emploi de l'équation de Clapeyron-Clausius.

On a indiqué à plusieurs reprises que la température thermodynamique intervenait dans toutes les relations thermodynamiques, y compris, bien sûr, dans l'équation de Clapeyron-Clausius (5-108) appliquée au changement de phase « liquide-vapeur » qui peut encore s'écrire sous la forme

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(v'' - v')}{r}. \tag{5-108a}$$

Il est évident que si l'on détermine empiriquement les valeurs de v', v'' et r, cette relation permet de calculer la valeur de dT/dp.

D'autre part, si l'on dispose de données expérimentales relatives à la variation de la pression de saturation p_s en fonction de la température (cette dernière est mesurée avec un thermomètre gradué d'après une échelle pratique, c'est-à-dire elle est représentée par T^*), on peut calculer la dérivée dT^*/dp (par des méthodes graphiques ou numériques).

Il est clair que la quantité dT/dp calculée à l'aide de l'équation (5-108a) est liée à la quantité dT^*/dp par la relation évidente suivante:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{dT}{dT^*} \frac{dT^*}{dp}.$$

En portant dans cette relation la valeur de dT/dp tirée de (5-108a), on obtient:

$$\frac{dT}{T} = \frac{v'' - v'}{r} \frac{dp}{dT^*} dT^*.$$

L'intégration de cette relation donne:

$$\ln\frac{T_2}{T_1}=\int\limits_{T_1^*}^{T_2^*}\frac{v''-v'}{r}\,\frac{dp}{dT^*}\,dT^*,$$

d'où

$$T_2=T_1e^{\int\limits_{T_1^*}^{T_2^*}\frac{v''-v'}{r}\frac{dp}{dT^*}dT^*}$$

Ainsi, lorsqu'on connaît une température thermodynamique T_1, correspondant à T_1^*, et que l'on dispose de données expérimentales relatives à v', v'', r et p dans l'intervalle de température de T_1^* à T_2^*, l'équation obtenue permet de calculer la température thermodynamique T_2 correspondant à la température T_2^* de l'échelle pratique.

Si l'on pose $T_1 = T_1^*$ pour un point quelconque (le seul point de repère), on peut, à l'aide de cette équation, déterminer la correction à apporter à n'importe quelle valeur de la température exprimée dans l'échelle pratique.

5-7. Stabilité des phases

Examinons quelques problèmes de stabilité des phases.

Considérons la variation du potentiel chimique d'une substance en fonction de la pression dans chacune des deux phases à température constante. Une telle fonction est représentée par les courbes de la fig. 5-6. Puisque

$$\left(\frac{\partial\varphi}{\partial p}\right)_T=v,$$

la courbe *1* de la fig. 5-6 se rapporte à la phase dont la substance possède une densité plus grande (son volume est plus petit) et la courbe *2* à la phase de densité plus faible. Remarquons qu'en coordonnées φ-p la convexité des isothermes est toujours tournée vers le haut, puisque, comme il découle de l'équation (5-99),

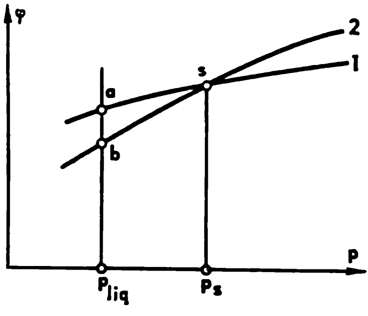


Fig. 5-6.

$$\left(\frac{\partial^2\varphi}{\partial p^2}\right)_T=\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T, \qquad (5\text{-}127)$$

et la quantité $(\partial v/\partial p)_T$ est toujours négative en vertu de l'équation (5-64).

Supposons que la courbe *1* se rapporte au liquide (φ_{liq}) et la courbe *2* à sa vapeur saturée (φ_{vap}). Il est évident que le point s en lequel les courbes *1* et *2* se coupent, c'est-à-dire où $\varphi_1 = \varphi_2$, représente un point d'équilibre des phases de la substance considérée (la pression p_s).

Il est évident que le potentiel à température et pression constantes d'un système à deux phases peut être représenté, compte tenu de la règle d'additivité, sous la forme :

$$\Phi_{sys} = \varphi_{liq} G_{liq} + \varphi_{vap} G_{vap}. \tag{5-128}$$

Envisageons un système comportant deux phases qui se trouvent sous la même pression et à la même température * (les points a et b sur l'isobare p_1 de la fig. 5-6). Si, pour le système considéré, cet état n'est pas un état d'équilibre, on peut en conclure que ce système à température et pression constantes est capable de parcourir une transformation qui aura pour résultat une variation du potentiel Φ du système. Puisque, par hypothèse, la pression et la température sont maintenues constantes, il est clair que φ_{liq} et φ_{vap} le seront également au cours de cette transformation et donc, $d\varphi_{liq} = 0$ ez $d\varphi_{vap} = 0$. Cela signifie que Φ_{sys} ne sera variable que si G_{liq} et G_{vap} le seront. Partant de l'équation (5-127), on obtient :

$$d\Phi_{sys} = \varphi_{liq}\, dG_{liq} + \varphi_{vap}\, dG_{vap}. \tag{5-129}$$

D'autre part, nous savons que

$$G_{sys} = G_{liq} + G_{vap} = \text{const} \tag{5-130}$$

et, donc,

$$dG_{liq} = -dG_{vap}. \tag{5-131}$$

Dans ces conditions, l'équation (5-129) devient :

$$d\Phi_{sys} = (\varphi_{vap} - \varphi_{liq})\, dG_{vap}. \tag{5-132}$$

Etant donné que dans un système à température et pression constantes, évoluant vers son état d'équilibre, le potentiel Φ diminue toujours, en tendant vers son minimum (voir par. 5-2), c'est-à-dire $d\Phi_{sys} < 0$, le signe de la différentielle dG_{vap} est celui de la différence $(\varphi_{vap} - \varphi_{liq})$.

L'examen du graphe de la fig. 5-6 montre qu'à gauche du point s, c'est-à-dire pour $p < p_s$, on a $\varphi_{vap} < \varphi_{liq}$ et donc, on doit avoir aussi $dG_{vap} > 0$. Cela signifie que le système considéré évoluera dans le sens du passage de la substance de l'état liquide à l'état de vapeur. A droite du point s, c'est-à-dire pour $p > p_s$, on a $\varphi_{vap} < \varphi_{liq}$ et, par conséquent, $dG_{vap} < 0$ et le système évoluera donc, dans ce cas, vers le passage de la substance à la phase liquide.

* Plus loin il sera montré que dans des conditions déterminées la substance peut exister dans des états dits métastables (la notion d'états métastables a été introduite au par. 5-1), c'est-à-dire des états tels qu'on peut, par exemple, sous une pression constante donnée, refroidir la vapeur au-dessous du point de condensation de manière que la condensation ne se produise pas, surchauffer un liquide au-dessus du point d'ébullition ou encore refroidir un liquide au-dessous du point de congélation. Cette circonstance nous permet de considérer le liquide et sa vapeur comme coexistant à la fois sous une pression légèrement supérieure (ou inférieure) à la pression de saturation p_s à une température donnée, autrement dit, de considérer que les courbes *1* et *2* de la fig. 5-6 existent à gauche et à droite du point s.

En résumé :

si $\varphi_{vap} > \varphi_{liq}$, alors $dG_{vap} < 0$ et donc l'état d'équilibre du système est l'état liquide;

si $\varphi_{vap} < \varphi_{liq}$, alors $dG_{vap} > 0$ et donc l'état d'équilibre du système est l'état de vapeur.

Ce qui précède nous permet de tirer la conclusion univoque suivante : de deux phases en présence à une pression p et à une température T données, la phase stable est celle dont le potentiel chimique est le plus petit.

5-8. Changements de phase sous des pressions des phases différentes

Etudions maintenant les conditions d'équilibre des phases pour le cas où les deux phases en présence sont soumises à des pressions différentes. De tels cas se présentent assez souvent en pratique, par exemple, lorsqu'un gaz inerte exerce une pression sur un liquide à une température telle que la pression de la vapeur au-dessus de ce liquide soit relativement basse. Il est évident que dans ce cas la vapeur peut être considérée avec une bonne approximation comme un gaz parfait dont les propriétés ne sont nullement affectées par la présence du gaz inerte. D'autre part, le gaz inerte transmet sa pression au liquide. On voit donc que les pressions agissant sur le liquide et sur sa vapeur seront différentes.

Recherchons les conditions d'équilibre thermodynamique pour un système isolé à pressions des phases différentes. Considérons le cas d'équilibre « liquide-vapeur » où la pression complémentaire sur le liquide est créée par un gaz inerte (on peut montrer que les conclusions obtenues seront aussi valables pour les cas où la pression complémentaire est produite par d'autres procédés).

On peut se représenter un tel système sous la forme d'un récipient fermé, isolé thermiquement et à parois rigides, qui renferme une substance en deux phases : le liquide et sa vapeur saturée ; au-dessus du liquide se trouve, en plus de la vapeur, un gaz inerte qui exerce sur le liquide une pression p^* complémentaire. Il importe de souligner que la vapeur et le gaz inerte suivent la loi de Dalton.

En appliquant à un tel système une méthode d'analyse des conditions d'équilibre des phases analogue à celle qui a été déjà utilisée (voir par. 5-4), il n'est pas difficile d'obtenir les relations suivantes qui expriment les conditions d'équilibre des phases pour un système à pressions des phases différentes :

$$T_{liq} = T_{vap}; \qquad (5\text{-}133)$$

$$\varphi_{liq} = \varphi_{vap}; \qquad (5\text{-}134)$$

$$p_{liq} = p_{vap} + p^*. \qquad (5\text{-}135)$$

Les conditions (5-133) et (5-134) coïncident avec les conditions (5-76) et (5-94) obtenues précédemment. Quant à la condition (5-135),

elle est évidente : la différence des pressions des deux phases est égale à la pression complémentaire exercée sur l'une des phases.

Ces conditions sont valables non seulement pour l'équilibre « liquide-vapeur » mais aussi pour les autres cas d'équilibre des phases (« solide-liquide » et « solide-vapeur »).

Voyons maintenant le problème intéressant suivant : la pression de la deuxième phase variera-t-elle (si oui, de combien) en cas de variation de la pression sur la première phase sous réserve que la température reste constante et l'équilibre des phases soit maintenu?

Envisageons un système composé de deux phases. Supposons qu'à l'état initial les pressions des phases (p_0) sont égales et le système est en équilibre thermodynamique. Il est évident que dans ce cas

$$\varphi_1(p_0, T) = \varphi_2(p_0, T). \tag{5-136}$$

Supposons par ailleurs que la pression sur la première phase augmente d'une quantité dp_1, la température T restant inchangée. Supposons enfin que l'équilibre thermodynamique s'est rétabli entre les phases si bien que la pression sur la deuxième phase varie d'une quantité dp_2 (dont on ne sait si elle est nulle ou non). Si les phases en présence sont en équilibre thermodynamique, il est évident que

$$\varphi_1(p_0 + dp_1, T) = \varphi_2(p_0 + dp_2, T). \tag{5-137}$$

En développant les fonctions $\varphi(p + dp, T)$ en série de Maclaurin, il vient

$$\varphi_1(p_0 + dp_1, T) = \varphi_1(p_0, T) + \left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial p_1}\right)_T dp_1; \tag{5-138}$$

$$\varphi_2(p_0 + dp_2, T) = \varphi_2(p_0, T) + \left(\frac{\partial \varphi_2}{\partial p_2}\right)_T dp_2 \tag{5-139}$$

et, puisque

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial p}\right)_T = v,$$

on obtient de l'équation (5-137)

$$\varphi_1(p_0, T) + v_1\, dp_1 = \varphi_2(p_0, T) + v_2\, dp_2. \tag{5-140}$$

Il en résulte, compte tenu de (5-136), que

$$v_2\, dp_2 = v_1\, dp_{12} \tag{5-141}$$

d'où

$$\left(\frac{\partial p_2}{\partial p_1}\right)_T = \frac{v_1}{v_2}. \tag{5-142}$$

Cette importante équation obtenue pour la première fois par le physicien anglais J. Poynting nous amène à une conclusion un peu inattendue. En effet, elle montre que si la pression sur l'une des deux phases en équilibre augmente, celle sur la deuxième phase s'accroît également et cet accroissement sera autant de fois inférieur (ou supé-

rieur) à l'accroissement de pression dans la première phase que le volume spécifique de la deuxième phase est inférieur (ou supérieur) au volume spécifique de la première phase.

Cela signifie que si un liquide est soumis par exemple à une pression complémentaire de la part d'un gaz inerte, il en résultera une augmentation de la pression de la vapeur saturée de ce liquide. Si l'on exerce une pression sur un corps solide, se trouvant en équilibre avec un liquide, la pression du liquide augmentera.

Etant donné que sous des pressions peu élevées (sensiblement inférieures à la pression au point critique) les densités de la vapeur sont de beaucoup inférieures à la densité du liquide, l'augmentation de la pression sur le liquide ne provoque qu'une faible augmentation de la pression sur la vapeur (pour l'eau, par exemple, à la pression atmosphérique normale, le volume spécifique de l'eau $v' = 0{,}001\ m^3/kg$, celui de la vapeur $v'' = 1{,}7\ m^3/kg$ et, par conséquent, $\Delta p'' \approx 0{,}0006\ \Delta p'$). Il en va autrement dans l'équilibre « solide-liquide »: vu que les densités de la substance sous les phases solide et liquide sont voisines l'une de l'autre, les quantités Δp_1 et Δp_2 sont du même ordre de grandeur (pour l'eau, à la pression atmosphérique normale: $v_{eau} = 1{,}00\ cm^3/g$, $v_{glace} = 1{,}09\ cm^3/g$ et, par conséquent, $\Delta p_{eau} \approx 1{,}09\ \Delta p_{glace}$).

Il est essentiel de remarquer que l'équation de Poynting n'est valable que dans le cas où $T = \text{const}$. En d'autres termes, si la pression sur l'une des phases en équilibre augmente, la pression sur l'autre phase n'augmente que dans le cas où la température des phases en présence est maintenue constante. Si cette restriction n'est pas imposée, l'augmentation de la pression sur l'une des phases n'entraîne pas nécessairement une variation de la pression sur la deuxième phase (le système considéré acquiert un degré de liberté en plus). Ce cas d'équilibre des phases obéit à l'équation (5-152) donnée plus bas.

Signalons encore une circonstance importante. Si deux phases se trouvaient sous une même pression p_0 et ensuite la pression de l'une des phases était portée à p_1, il ne faut pas croire que la différence des pressions agissant sur les phases p^* serait égale à $(p_1 - p_0)$: d'après l'équation de Poynting la pression sur la deuxième phase doit augmenter nécessairement (jusqu'à une valeur $p_2 > p_0$) et, par conséquent, la différence $p^* = p_1 - p_2$ sera toujours inférieure à la pression complémentaire agissant sur la première phase.

Il n'est pas difficile d'établir les relations existant entre les grandeurs p_1, p_2, p^* et p_0.

De ce qui précède il est évident que

$$p^* = \Delta p_1 - \Delta p_2, \tag{5-143}$$

où $\Delta p_1 = p_1 - p_0$ et $\Delta p_2 = p_2 - p_0$ sont respectivement les accroissements de pression sur chacune des phases, lorsque la pression sur la première phase est portée jusqu'à p_1.

En vertu de l'équation de Poynting, on a :

$$\Delta p_2 = \int_{p_0}^{p_1} \frac{v_1}{v_2} dp_1. \qquad (5\text{-}144)$$

Si le rapport v_1/v_2 ne varie pas fortement avec la variation de p_1 (dans la plupart des cas cette supposition est justifiée), on peut admettre avec une bonne approximation, que

$$\Delta p_2 = \frac{v_1}{v_2} \Delta p_1. \qquad (5\text{-}145)$$

De l'équation (5-143) on obtient, compte tenu de (5-145)

$$p^* = \frac{v_2 - v_1}{v_2} \Delta p_1 \qquad (5\text{-}146)$$

ou, ce qui revient au même,

$$p^* = \frac{v_2 - v_1}{v_1} \Delta p_2. \qquad (5\text{-}147)$$

Il en découle que

$$p_1 = p_0 + \frac{v_2}{v_2 - v_1} p^* \qquad (5\text{-}148)$$

et

$$p_2 = p_0 + \frac{v_1}{v_2 - v_1} p^*. \qquad (5\text{-}149)$$

Telles sont les relations qui existent entre les grandeurs p_1, p_2, p^* et p_0.

Voyons comment sont reliées les dérivées, par rapport à la température, des pressions différentes p_1 et p_2 sur les phases en présence et en équilibre. A cet effet, utilisons la même méthode que celle appliquée pour la déduction de l'équation de Clapeyron-Clausius.

D'après l'équation (5-134) on a pour les phases en équilibre :

$$\varphi_1 (p_1, T) = \varphi_2 (p_2, T). \qquad (5\text{-}150)$$

Faisons varier la température de chaque phase de dT, la pression sur la première phase de dp_1 et celle sur la deuxième phase de dp_2. Si, après cette variation de la température, les pressions p_1 et p_2 se modifient de manière que les phases considérées restent en équilibre, il est évident que, dans ces nouvelles conditions, les potentiels chimiques de ces phases seront égaux entre eux :

$$\varphi_1 (p_1 + dp_1, T + dT) = \varphi_2 (p_2 + dp_2, T + dT). \qquad (5\text{-}151)$$

En développant en série de Maclaurin (5-98) les fonctions $\varphi (p + dp, T + dT)$ figurant dans cette équation et en tenant compte des relations (5-99), (5-100), (5-106) et (5-150), on obtient de l'équation (5-151) :

$$v_2 \frac{dp_2}{dT} - v_1 \frac{dp_1}{dT} = \frac{r}{T}. \qquad (5\text{-}152)$$

Cette relation bien importante qui rappelle, dans une certaine mesure, l'équation de Clapeyron-Clausius, lie entre elles les valeurs de dp/dT pour les phases en présence et en équilibre sous des pressions différentes. Si les phases coexistantes sont soumises à la même pression, l'équation (5-152) se ramène automatiquement à l'équation classique (5-107) de Clapeyron-Clausius. Dans le cas où T = const, cette équation se ramène à l'équation de Poynting (5-142).

5-9. Changements de phase en cas de surfaces de séparation courbes

Dans le cas où la surface de séparation des phases est courbe, une différence de pression due à la tension superficielle apparaît entre les phases en présence.

On sait du cours de physique générale qu'à la surface de séparation des phases agit une *tension* dite *superficielle*, c'est-à-dire une force qui tend à réduire au minimum la valeur de la surface du liquide. Rappelons qu'on désigne sous le nom de tension superficielle σ

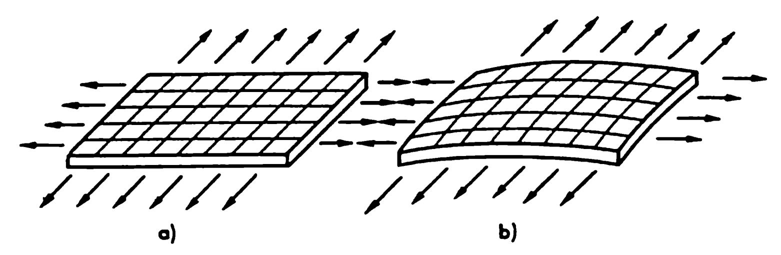


Fig. 5-7.

une force agissant sur une unité de longueur du périmètre de la surface; ces forces, perpendiculaires au périmètre et tangentes à la surface, sont représentées par des flèches sur la fig. 5-7 (cette figure représente une portion de la surface de séparation isolée mentalement). Etant donné que si la surface de séparation des phases est plane, les forces de tension superficielle agissent dans un même plan en tous les points du périmètre de la portion considérée (fig. 5-7, *a*), il est évident que la résultante de ces forces est nulle. Il n'en est pas ainsi lorsque la surface de séparation des phases est courbe. Comme le montre la fig. 5-7, *b*, dans ce dernier cas les forces de tension superficielle agissent aux différents points du périmètre de la portion dans des plans différents, de sorte que leur résultante n'est plus nulle. Il est clair, qu'en valeur absolue, cette résultante est d'autant plus grande que la courbure de la surface de séparation des phases est plus prononcée. Il est facile de voir que cette ésultante est orientée vers la face concave de la surface de séparation. Il en résulte que la phase se trouvant au-dessous de la face concave de la couche superficielle est soumise, de la part de cette couche, à une pression complémentaire due à la tension superficielle.

Voyons comment cette force est liée à la tension superficielle et à la courbure de la surface. Découpons un petit carré dans la surface courbe (fig. 5-8). Calculons maintenant la valeur de la résultante des forces de pression superficielle agissant sur les portions AB et CD du périmètre. La force agissant sur la portion AB aura pour expression

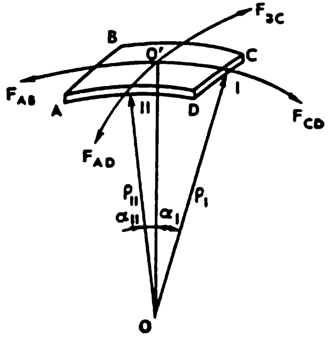


Fig. 5-8.

$$\mathscr{F}_{AB} = \sigma l_{AB}, \tag{5-153}$$

l_{AB} étant la longueur de la portion AB et, respectivement, la force agissant sur la portion CD sera :

$$\mathscr{F}_{CD} = \sigma l_{CD}. \tag{5-154}$$

La résultante des forces $\mathscr{F}_{AB}$ et $\mathscr{F}_{CD}$ est égale à la somme des projections des vecteurs $\mathscr{F}_{AB}$ et $\mathscr{F}_{CD}$ sur la ligne OO', normale à la portion de surface considérée en son centre. Cette résultante aura donc pour expression :

$$\mathscr{F}_{AB} \sin \alpha_{I} + \mathscr{F}_{CD} \sin \alpha_{II},$$

où α_I est l'angle fait par la normale OO' avec le rayon de courbure ρ_I de la portion de surface considérée tracé depuis le point I dans un plan perpendiculaire aux côtés AB et CD.

Puisque

$$l_{AB} = l_{CD} = l, \tag{5-155}$$

il est clair qu'en valeur absolue

$$|\mathscr{F}_{AB}| = |\mathscr{F}_{CD}| \tag{5-156}$$

et, par conséquent, la résultante des forces $\mathscr{F}_{AB}$ et $\mathscr{F}_{CD}$ sera égale à

$$2\sigma l \sin \alpha_I.$$

Par analogie, la résultante des forces $\mathscr{F}_{AD}$ et $\mathscr{F}_{BC}$ sera égale à

$$2\sigma l \sin \alpha_{II},$$

où α_{II} est l'angle de la normale OO' avec le rayon de courbure ρ_{II} de la portion de surface considérée tracé dans un plan perpendiculaire aux côtés AD et BC.

On peut donc conclure que la résultante des forces $\mathscr{F}_{AB}$, $\mathscr{F}_{BC}$, $\mathscr{F}_{CD}$, $\mathscr{F}_{AD}$, c'est-à-dire de toutes les forces de tension superficielle agissant sur la portion de surface considérée sera égale à

$$\mathscr{F} = 2\sigma l (\sin \alpha_I + \sin \alpha_{II}). \tag{5-157}$$

On a visiblement (fig. 5-8)

$$\sin \alpha_I = \frac{l/2}{\rho_I} \text{ et } \sin \alpha_{II} = \frac{l/2}{\rho_{II}}. \tag{5-158}$$

Compte tenu de ces relations, l'équation (5-157) prend la forme

$$\mathscr{F} = \sigma l^2 \left(\frac{1}{\rho_{\mathrm{I}}} + \frac{1}{\rho_{\mathrm{II}}}\right). \tag{5-159}$$

En divisant $\mathscr{F}$ par l'aire de la portion considérée (il est facile de voir que cette aire est égale à l^2), nous obtenons la valeur de la pression complémentaire due aux forces de la tension superficielle :

$$p^* = \sigma \left(\frac{1}{\rho_{\mathrm{I}}} + \frac{1}{\rho_{\mathrm{II}}}\right). \tag{5-160}$$

Cette équation, obtenue pour la première fois par Laplace, établit une relation entre la différence de pression des phases, la tension superficielle et la courbure de la surface de séparation des phases (il faut remarquer que l'équation de Laplace peut être établie par des méthodes purement thermodynamiques).

Cette équation fait intervenir deux rayons de courbure ρ_{I} et ρ_{II}. Cela est tout à fait compréhensible : comme nous le savons du cours de géométrie analytique, la courbure de toute surface peut être caractérisée par deux rayons qui déterminent la courbure de cette surface dans deux sections perpendiculaires l'une à l'autre.

Convenons de considérer la courbure de la surface de séparation comme positive lorsque la phase la plus dense se trouve du côté de la face concave de la surface et comme négative lorsque cette phase se trouve du côté de la face convexe de la surface.

De l'équation de Laplace il découle que pour une surface de séparation plane (c'est-à-dire pour une surface dont le rayon de courbure est infini), la valeur de p^* est nulle, comme il fallait s'y attendre.

Pour une surface sphérique, la courbure est la même dans toutes les sections, donc

$$\rho_{\mathrm{I}} = \rho_{\mathrm{II}} = \rho, \tag{5-161}$$

ρ étant le rayon de la sphère. Il est donc clair que pour la sphère, l'équation de Laplace s'écrit sous la forme

$$p^* = \frac{2\sigma}{\rho}. \tag{5-162}$$

Considérons une goutte sphérique de liquide en présence et en équilibre avec sa vapeur saturée, à une température T_0. Si la surface séparant le liquide et sa vapeur était plane, la pression du liquide serait égale à la pression de la phase de vapeur ; ce serait la pression de saturation p_0 à la température T_0. Cependant, dans le cas d'une goutte sphérique, la phase liquide est soumise à une pression complémentaire engendrée par les forces de tension superficielle. D'après l'équation de Poynting (voir par. 5-8), la pression dans la phase de vapeur augmente elle aussi. Si p_{liq} est la pression dans la phase liquide et p_{vap} la pression de la vapeur au-dessus de la goutte de li-

quide, les équations (5-148) et (5-149) permettent d'obtenir pour le cas considéré (le rayon de la goutte est ρ):

$$p_{liq} = p_0 + \frac{v_{vap}}{v_{vap} - v_{liq}} \frac{2\sigma}{\rho}; \tag{5-163}$$

$$p_{vap} = p_0 + \frac{v_{liq}}{v_{vap} - v_{liq}} \frac{2\sigma}{\rho}. \tag{5-164}$$

Si l'on suppose que la vapeur a une faible pression et, par conséquent, que son volume spécifique est grand devant celui du liquide, de sorte que v_{liq} peut être négligé par rapport à v_{vap}, l'on peut écrire ces équations sous la forme:

$$p_{liq} = p_0 + \frac{2\sigma}{\rho}; \tag{5-165}$$

$$p_{vap} = p_0 + \frac{v_{liq}}{v_{vap}} \frac{2\sigma}{\rho}. \tag{5-166}$$

Enfin, si la vapeur a une pression si basse qu'elle peut être assimilée à un gaz parfait, alors

$$v_{vap} = \frac{RT}{p_{vap}}$$

et, par conséquent, de l'équation (5-166), on obtient

$$p_{vap} = p_0 + \frac{v_{liq} p_{vap}}{RT} \frac{2\sigma}{\rho}, \tag{5-167}$$

d'où

$$p_{vap} = \frac{p_0}{1 - \frac{v_{liq}}{RT} \frac{2\sigma}{\rho}}. \tag{5-168}$$

La tension superficielle joue un grand rôle dans l'analyse des divers changements des phases séparées par une surface courbe.

CHAPITRE 6

PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES DES SUBSTANCES

Maintenant que nous connaissons les lois principales qui régissent le comportement des systèmes thermodynamiques et que nous savons nous servir des équations différentielles de la thermodynamique, nous sommes en mesure de passer à l'examen des propriétés thermodynamiques des substances et surtout à l'analyse de la nature des relations existant entre ces propriétés. Nous nous proposons d'étudier les propriétés thermiques et calorifiques, à savoir le volume spécifique, l'enthalpie, l'énergie interne, l'entropie, les chaleurs spécifiques et les coefficients thermiques des corps aux états solide, liquide et gazeux et sur les courbes de changement de phase.

6-1. Propriétés thermiques et calorifiques des corps solides

Un trait caractéristique des corps solides, au point de vue de leurs propriétés thermodynamiques, est leur compressibilité extrêmement faible. L'expérience montre que pour la plupart des corps se trouvant à l'état solide le coefficient de compressibilité à température constante $\beta = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$ ne dépasse pas généralement 10^{-10} à 10^{-12} Pa^{-1}. Cela signifie que dans la plupart des calculs d'ingénieur la compressibilité des corps solides peut être négligée.

Le volume spécifique des corps solides ne subit une variation appréciable que lorsque ces corps sont soumis à des pressions énormes (de l'ordre de milliers et de dizaines de milliers de mégapascals). La figure 6-1 montre, pour les différentes substances, la variation du volume en fonction de la pression à température ordinaire :

$$\Delta v = \int_{1\ \text{kgf/cm}^2}^{p} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right) dp$$

(les courbes traduisent la variation de $\Delta v/v_0$, v_0 étant le volume spécifique à la pression atmosphérique normale*). Il est intéressant de noter la compressibilité extrêmement petite du diamant : l'augmentation de la pression jusqu'à 10 000 MPa ($\approx$100 000 kgf/cm²) provo-

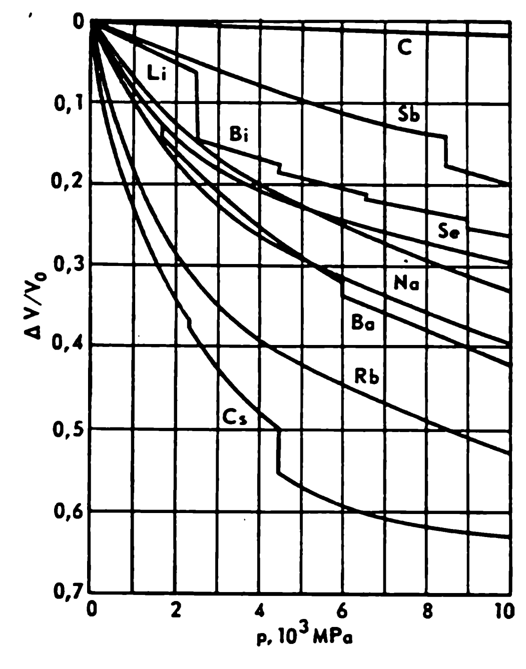


Fig. 6-1.

que une diminution de son volume spécifique d'environ 1,5 % seulement.

L'échauffement entraîne une augmentation de volume de tous les corps solides. Cela signifie que le coefficient de dilatation cubique $\alpha = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ des corps solides est toujours positif**. L'ordre de grandeur du coefficient α est de 10^{-5} 1/K *** environ.

---

* Puisque le volume diminue sous l'effet de la compression, la grandeur $\Delta v/v_0$ est, tout comme β, toujours négative. Les portions verticales des courbes $\Delta v/v_0 = f(p)$ correspondent à la variation en forme de saut du volume des corps solides aux points de transformation d'une modification cristalline à une autre.

** Toutefois, il faut noter que l'allongement suivant un axe cristallin dû à l'échauffement des cristaux fortement anisotropes s'accompagne parfois d'une légère diminution des dimensions suivant les autres axes cristallins.

*** Ceci n'est pas vrai pour des corps solides (ferromagnétiques, ferroélectriques, supraconducteurs, etc.) dans lesquels les changements de phase se produisent au voisinage des points de changement d'état.

Outre le coefficient de dilatation cubique $\alpha = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ qui caractérise la variation du volume en fonction de la température, on utilise souvent pour les corps solides un coefficient de dilatation thermique linéaire

$$\alpha_l = \frac{1}{l}\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_p, \tag{6-1}$$

qui caractérise la variation des dimensions linéaires (de la longueur) du corps en fonction de la température. Il est facile de démontrer que pour les corps isotropes

$$\alpha = 3\alpha_l. \tag{6-2}$$

Les valeurs de α_l pour certaines substances à l'état solide (à 0 °C) sont données dans le tableau 6-1.

Tableau 6-1

Coefficients de dilatation linéaire de certaines substances (à 0 °C)

Substance	$\alpha_l \cdot 10^6$, K^{-1}	Substance	$\alpha_l \cdot 10^6$, K^{-1}
Aluminium	23	Germanium	5,5
Cuivre	16,1	Silicium	2,3
Or	14,2	Argent	18,3
Fer	11,7	Plomb	28,3
Nickel	12,5	Tungstène	4,3
Potassium	84		
Sodium	72	Diamant	0,91

On remarquera que pour certains corps solides la valeur de α est très petite. Cela signifie que la variation du volume de ces substances solides avec la température est tellement insignifiante qu'on peut la négliger (c'est ainsi, par exemple, que pour l'invar, qui est un alliage de fer et de nickel, le coefficient $\alpha \approx 0{,}6 \cdot 10^{-6}\ K^{-1}$ entre 0 et 150 °C, c'est-à-dire environ vingt fois plus faible que celui du fer et du nickel). Cette propriété est utilisée pour la réalisation de régulateurs dilatométriques basés sur la différence des allongements de deux matériaux et de dispositifs dont les dimensions doivent être maintenues aussi constantes que possible (l'invar est utilisé, par exemple, pour la fabrication d'étalons de longueur, de pièces d'horlogerie, etc.).

La variation du coefficient α des corps solides en fonction de la température est généralement très petite, si bien qu'on peut considérer, en première approximation, dans les calculs pratiques, que le coefficient de dilatation cubique a une valeur constante, indépendante de la température.

Si $\alpha = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ ne dépend pas de la température $(\alpha = \text{const})_p$ alors, puisque

$$\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \ln v}{\partial T}\right)_p, \tag{6-3}$$

on obtient:

$$v = v_0 e^{\alpha(T - T_0)}. \qquad (6\text{-}4)$$

Cette dernière expression montre que le volume spécifique des corps solides, tels que α = const, varie suivant une loi exponentielle.

La variation réelle du coefficient α en fonction de la température est illustrée dans le tableau 6-3.

En ce qui concerne les chaleurs spécifiques des corps solides, l'expérience montre qu'aux températures moyennes et élevées (supérieures à la température ordinaire), la chaleur spécifique d'un corps solide a pour expression:

$$c_v = 3R, \qquad (6\text{-}5)$$

où R est la constante des gaz du corps considéré. La capacité thermique molaire ou la chaleur molaire d'un corps solide s'exprime respectivement par

$$\mu c_v = 3\mu R. \qquad (6\text{-}6)$$

Puisque μR = 8314 J/(kmole·K) [1,986 kcal/(kmole·K)] (voir page 20), on obtient

$$\mu c_v = 25{,}0 \text{ kJ/(kmole·K) [5,96 kcal/(kmole·K)]}. \qquad (6\text{-}7)$$

A la différence des composés chimiques, les corps simples solides sont à l'état atomique (même dans les cas où les atomes de cet élément forment, dans la phase gazeuse, une molécule, par exemple, l'hydrogène, l'azote, etc.). Aussi, en calculant R dans ces cas, convient-il de diviser la grandeur μR par la masse atomique et non par la masse moléculaire.

La relation (6-7) qui a été d'abord établie expérimentalement et ensuite déduite à l'aide des méthodes de la théorie cinétique porte le nom de la *loi de Dulong et Petit* *.

La loi de Dulong et Petit n'est vérifiée que d'une manière approchée. Pour certains éléments légers (le diamant et le bore, par exemple), la valeur de μc_v est beaucoup plus petite que 25,0 kJ/(kmole·K) [elle est approximativement égale à 7,3 kJ/(kmole·K) pour le diamant et à 12 kJ/(kmole·K) pour le bore]. En outre, la loi de Dulong et Petit ne prend pas en considération la variation de la chaleur spécifique des corps solides en fonction de la température. Il est vrai qu'aux températures moyennes et élevées la capacité thermique spécifique des corps solides ne dépend que très peu de la température **. Cependant on doit en tenir compte dans les calculs thermody-

---

* Du nom des savants français Pierre Dulong et Alexis Petit qui énoncèrent cette loi en 1819.

** A l'exception des corps solides déjà mentionnés, dans lesquels se produisent des transformations de phase, c'est-à-dire des passages d'une modification cristalline à une autre, du ferromagnétique au paramagnétique, du supraconducteur au conducteur ordinaire, etc. A l'approche des points de changement de phase, la capacité thermique et le coefficient de dilatation cubique accusent une brusque augmentation.

namiques précis. De ce qui précède il résulte que la loi de Dulong et Petit ne peut être utilisée que dans les calculs qui n'exigent pas une haute précision.

Aux basses températures, la loi de Dulong et Petit cesse d'être valable même qualitativement, étant donné que la capacité thermique des corps solides dépend alors fortement de la température. En principe, la variation de la capacité thermique en fonction de la température ne peut pas être déterminée à l'aide des méthodes thermodynamiques. L'équation exprimant la variation de la capacité thermique spécifique des corps solides en fonction de la température a été établie pour les basses températures en 1912 par le physicien néerlandais P. Debye à l'aide des méthodes de la statistique quantique.

L'équation de Debye s'écrit sous la forme suivante:

$$c_v = 3R\mathcal{F}\left(\frac{T}{\Theta}\right), \tag{6-8}$$

où $\mathcal{F}\left(\frac{T}{\Theta}\right)$ est une fonction composée de la température réduite T/Θ qui ne dépend pas de la nature de la substance et a la même valeur pour toutes les substances; les propriétés individuelles des substances sont traduites dans l'équation (6-8) par les valeurs de R et Θ. La grandeur Θ porte le nom de température caractéristique de Debye et possède une valeur constante pour la substance considérée. Les valeurs de Θ sont indiquées pour quelques substances dans le tableau 6-2.

Tableau 6-2

Températures caractéristiques de Debye Θ de quelques substances

Substance	Θ, K	Substance	Θ, K
Plomb	88	Tungstène	310
Potassium	100	Cuivre	315
Sodium	150	Nickel	370
Or	170	Aluminium	390
Argent	215	Fer	420
Germanium	290	Diamant	1860

La fonction de Debye $\mathcal{F}\left(\frac{T}{\Theta}\right)$ se présente sous la forme suivante:

$$\mathcal{F}\left(\frac{T}{\Theta}\right) = 12\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \int_0^{\Theta/T} \frac{x^3\,dx}{e^x - 1} - \frac{\frac{3\Theta}{T}}{e^{\frac{\Theta}{T}} - 1}, \tag{6-9}$$

où $x = h\nu/kT$, h étant la constante de Planck ($h = 6{,}625\cdot10^{-27}$ erg·s), k la constante de Boltzmann ($k = 1{,}38\cdot10^{-23}$ J/K^{-1}), ν la fréquence d'oscillations

de l'atome dans le réseau cristallin. La constante Θ dépend de plusieurs grandeurs

$$\Theta = \frac{h\nu_{\max}}{k},$$

où $\nu_{\max}$ est la fréquence maximale possible des oscillations des atomes de la substance considérée.

Aux basses températures ($T \ll \Theta$), l'équation (6-8) peut être mise sous la forme suivante

$$c_v = \frac{12\pi^4}{5} R \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3, \qquad (6\text{-}10)$$

c'est-à-dire

$$c_v = 233R \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3. \qquad (6\text{-}10a)$$

En vertu de cette équation, la capacité thermique spécifique d'un corps solide aux basses températures est proportionnelle au cube de la température (cette relation est parfois appelée loi cubique de Debye).

Aux températures élevées ($T \gg \Theta$) on a

$$\lim_{(T/\Theta)\to\infty} \mathcal{F}\left(\frac{T}{\Theta}\right) = 1$$

et l'équation (6-8) prend la forme

$$c_v = 3R,$$

ce qui coïncide avec l'équation (6-7) exprimant la loi de Dulong et Petit. Ainsi l'équation (6-7) peut être considérée comme un cas limite de l'équation (6-8) de Debye.

L'équation (6-8) est en bon accord avec les faits expérimentaux .

La variation de la capacité thermique atomique des corps solides en fonction de la température, décrite par l'équation (6-8), est représentée sur la figure 6-2, où la température réduite T/Θ est portée en abscisses et la chaleur spécifique réduite c_v/R en ordonnées. On voit sur cette figure, que pour les valeurs élevées de T/Θ la courbe tend asymptotiquement à la valeur $c_v = 3R$ correspondant à la loi de Dulong et Petit.

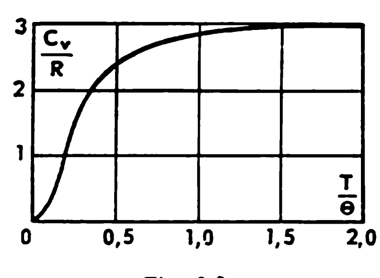


Fig. 6-2.

De l'équation (6-8) il découle que la fonction $\mu c_v = f(T/\Theta)$ dont le graphe est représenté sur la figure 6-2 caractérise tous les corps solides. Connaissant la constante Θ et la masse atomique de la substance considérée, on peut déterminer facilement, à l'aide de la courbe de la figure 6-2, la chaleur spécifique du corps solide à la température T.

Il convient de souligner que l'équation de Debye ne revêt pas un caractère universel. Elle n'est applicable qu'aux corps solides dont la structure cristalline est relativement simple (principalement les corps simples et certains composés simples). Cette équation s'avère fausse pour les corps solides possédant une structure cristalline complexe (notamment pour les cristaux anisotropes). Elle ne traduit pas non plus la variation de la capacité thermique en fonction de la température des corps solides dans lesquels se produisent des changements de phase (au voisinage des points de changement d'état). Et, enfin, puisque cette équation dégénère, aux températures élevées, en équation de la loi

de Dulong et Petit, elle n'exprime pas la dépendance de la chaleur spécifique des corps solides vis-à-vis des hautes températures.

Quant à la capacité thermique des composés chimiques solides, elle peut être évaluée à l'aide de la règle de Kopp et Neumann *, selon laquelle la chaleur moléculaire d'un composé chimique à l'état solide est égale à la somme des chaleurs atomiques des éléments dont les atomes font partie du composé chimique considéré (en ce qui concerne les chaleurs atomiques des éléments, elles peuvent être déterminées à l'aide de la loi de Dulong et Petit). Il est à souligner que la règle de Kopp et Neumann est très approximative.

Jusqu'ici nous n'avons analysé que la chaleur spécifique à volume constant c_v. S'agissant de la chaleur spécifique à pression constante c_p, elle est liée à c_v par l'équation (4-54):

$$c_p - c_v = -T\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^2,$$

ou, ce qui revient au même:

$$c_p - c_v = \frac{\alpha^2 vT}{\beta} = \frac{9\alpha_l^2 vT}{\beta}. \tag{6-11}$$

Pour les corps solides la différence $(c_p - c_v)$ est généralement très petite et ne constitue qu'environ 3 à 5% de la valeur de c_v. Aussi, dans les calculs où l'on ne recherche pas une grande précision, cette différence peut être négligée et l'on admettra que $c_p \approx c_v$.

Le physicien allemand E. Grüneisen a établi expérimentalement, en 1908, une relation entre la chaleur spécifique c_p des métaux et leur coefficient de dilatation cubique α. Il a trouvé que pour toutes les températures le rapport du coefficient de dilatation thermique cubique α des métaux à leur chaleur spécifique c_p avait une valeur constante:

$$\frac{\alpha}{c_p} = \Xi, \tag{6-12}$$

où Ξ est une constante (individuelle pour chaque substance).

Cette relation (qui porte le nom de loi de Grüneisen) n'est vérifiée que d'une façon approchée. Le tableau 6-3** donne une idée de la précision de cette loi.

La loi de Grüneisen, établie par une voie purement empirique, a été ensuite justifiée à l'aide des méthodes de la physique statistique. Elle admet une interprétation thermodynamique parfaitement claire. En effet, l'équation (4-55)

$$c_p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

* Du nom des savants allemands H. Kopp et F. Neumann qui ont énoncé cette règle en 1864.

** Le tableau 6-3 indique les valeurs du coefficient de dilatation linéaire α_l et non celles du coefficient de dilatation cubique α. Le passage de α_l à α peut être facilement réalisé à l'aide de l'expression (6-2).

met en évidence la liaison qui existe entre la chaleur spécifique c_p d'une substance et sa dilatation thermique $(\partial v/\partial T)_p$. Cette équation peut être écrite sous la forme

$$\frac{\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{c_p}=\frac{1}{vT\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s}, \tag{6-13}$$

ou, ce qui revient au même,

$$\frac{\alpha}{c_p}=\frac{1}{vT\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s}. \tag{6-13a}$$

Il va de soi que cette relation thermodynamique rigoureuse est vraie pour toutes les substances qu'elles soient sous la forme solide, liquide ou gazeuse.

Tableau 6-3

Loi de Grüneisen

T, °C	$\alpha_l \cdot 10^6$	c_p		$\alpha_l \cdot 10^6/c_p$	
		kJ/(kg·K)	kcal/(kg·K)	kg/kJ	kg/kcal
		Aluminium			
—100	18,2	0,699	0,167	26,0	109
0	23,0	0,879	0,210	26,3	110
100	24,9	0,934	0,223	26,8	112
300	29,0	1,017	0,243	28,4	119
438	29,8	1,110	0,265	26,8	112
		Fer			
—87	9,0	0,360	0,086	25,1	105
0	11,7	0,448	0,107	26,0	109
100	12,7	0,486	0,116	26,0	109
300	14,8	0,595	0,142	24,8	104
		Nickel			
—87	10,1	0,360	0,086	27,9	117
0	12,5	0,435	0,104	28,7	120
100	14,0	0,486	0,116	28,9	121
300	16,0	0,586	0,140	27,2	114
500	16,8	0,557	0,133	30,1	126
		Cuivre			
—87	14,1	0,339	0,081	41,6	174
0	16,1	0,381	0,091	42,3	177
100	16,9	0,394	0,094	43,0	180
400	19,3	0,452	0,108	42,8	179
600	20,9	0,481	0,115	43,5	182
		Palladium			
—150	9,2	0,201	0,048	45,9	192
—100	10,1	0,222	0,053	45,6	191
0	11,5	0,243	0,058	47,3	198
100	12,2	0,260	0,062	47,0	197
875	15,5	0,318	0,076	48,7	204
		Argent			
—87	17,1	0,218	0,052	78,6	329
0	18,3	0,234	0,056	78,1	327
100	19,2	0,243	0,058	79,1	331
500	23,1	0,276	0,066	83,6	350
800	26,0	0,318	0,076	81,7	342
		Iridium			
0	6,36	0,130	0,031	49,0	205
100	7,0	0,138	0,033	50,6	212
1200	9,50	0,193	0,046	49,4	207
		Platine			
—150	7,4	0,1151	0,0275	64,3	269
—100	7,9	0,1235	0,0295	64,0	268
0	8,9	0,1331	0,0318	66,9	280
100	9,2	0,1390	0,0332	66,2	277
875	11,2	0,1758	0,0420	63,8	267

Les valeurs de c_p et α obtenues expérimentalement pour certains métaux (voir tableau 6-3, par exemple) montrent que pour ces métaux α/c_p = const. En vertu de l'équation (6-13a) cela signifie que ces métaux sont tels que

$$vT\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s = \text{const}, \qquad (6\text{-}14)$$

c'est-à-dire

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = \Xi vT, \qquad (6\text{-}14a)$$

où Ξ est une constante pour la substance considérée [voir équation (6-12)]. Cette équation montre que pour les métaux vérifiant l'équation (6-12), la dérivée $(\partial T/\partial p)_s$ est directement proportionnelle au volume spécifique et à la température T. La dérivée $(\partial T/\partial p)_s$ caractérise le degré d'accroissement de la température de la substance lors de la compression adiabatique.

En remplaçant dans l'équation (6-14a) v par une expression traduisant la variation du volume spécifique du métal en fonction de la température [dans le cas le plus simple par l'expression (6-4), par exemple], on peut obtenir une relation liant univoquement $(\partial T/\partial p)_s$ à la température.

Par exemple, dans le cas du fer pour lequel $v = 1{,}27\cdot10^{-4}$ m³/kg à 0 °C et pour lequel le tableau 6-3 donne $\Xi = 26\cdot10^{-6}$ kg/kJ ($109\cdot10^{-6}$ kg/kcal), on obtient à l'aide de l'équation (6-14a):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = 26\cdot10^{-9}\cdot1{,}27\cdot10^{-4}\cdot273{,}15 = 9{,}02\cdot10^{-10}\ \text{K/Pa}.$$

Il en découle que si le fer se comprime instantanément de la pression atmosphérique jusqu'à une pression de 100 000 kPa (1020 kgf/cm²), sa température (en considérant que $(\partial T/\partial p)_s$ est à peu près constante dans cet intervalle de pression) s'élèvera de:

$$\Delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s \Delta p = 9{,}02\cdot10^{-10}\cdot10^8 \approx 0{,}09\ °\text{C}.$$

La loi de Grüneisen permet d'établir une relation intéressante entre les chaleurs spécifiques c_p et c_v des corps solides. En portant dans l'équation (6-11) la valeur de α tirée de l'équation (6-12), on obtient:

$$c_p - c_v = \frac{\Xi^2 v}{\beta} c_p^2 T. \qquad (6\text{-}15)$$

Introduisons la notation suivante:

$$Y = \frac{\Xi^2 v}{\beta}. \qquad (6\text{-}16)$$

On a établi expérimentalement qu'entre la grandeur Y et la température de fusion T_{fus} de la substance existait la relation suivante:

$$Y = \frac{0{,}0214}{T_{fus}} \text{ en kg/kcal ou } Y = \frac{0{,}00511}{T_{fus}} \text{ en kg/KJ}. \qquad (6\text{-}17)$$

Compte tenu de cette dernière relation, nous obtenons de (6-15) l'équation empirique suivante qui lie entre elles les chaleurs spécifiques c_p et c_v d'un corps solide *:

$$c_p - c_v = 0{,}100 c_p^2 \frac{T}{T_{fus}}, \tag{6-18}$$

c_p et c_v étant mesurées en kJ/(kg·K), ou

$$c_p - c_v = 0{,}0214 c_p^2 \frac{T}{T_{fus}}, \tag{6-18a}$$

c_p et c_v étant mesurées ici en kcal/(kg·K).

Comme toute relation empirique, cette dernière équation n'est pas vérifiée de façon absolue, mais elle s'avère utile pour évaluer la différence entre les chaleurs spécifiques c_p et c_v d'un corps solide.

La différence $(c_p - c_v)$ ne peut être calculée d'une manière précise qu'à l'aide de la relation thermodynamique (4-54), en utilisant les données obtenues expérimentalement pour α et β.

L'enthalpie d'un corps solide à la température T peut être soit déterminée expérimentalement, soit calculée à partir d'une valeur connue de l'enthalpie pour une température donnée et des valeurs connues de la chaleur spécifique c_p à l'aide de la relation

$$i(T) = i(T_0) + \int_{T_0}^{T} \left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_p dT, \tag{6-19}$$

qui, étant donné que

$$\left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_p = c_p$$

[voir équation (2-54)], peut être mise sous la forme suivante:

$$i(T) = i(T_0) + \int_{T_0}^{T} c_p \, dT, \tag{6-19a}$$

où $i(T_0)$ est une valeur connue de l'enthalpie à une température T_0. Si $T_0 = 0$ K, l'augmentation d'enthalpie d'un corps solide lorsqu'il est chauffé de 0 K à la température T, aura pour expression:

$$i(T) = i(0\ \text{K}) + \int_{T_0}^{T} c_p \, dT. \tag{6-19b}$$

L'enthalpie i peut être déterminée à sa valeur à 0 K près, autrement dit, on peut déterminer la différence des enthalpies de la substance à l'état considéré et à 0 K. La valeur de i à 0 K ne peut pas être déterminée en principe et, par conséquent, le problème de la valeur absolue de i n'a pas de sens **.

---

* Etant donné que la loi de Grüneisen utilisée pour la déduction de l'équation (6-18) n'est vraie que pour les métaux, cette équation n'est, en toute rigueur, applicable qu'aux métaux. Toutefois, les calculs montrent qu'elle est aussi vérifiée pour certains composés non métalliques, par exemple NaCl, KCl et autres.

** Bien qu'en principe on puisse parler de la différence des enthalpies des diverses substances à la température 0 K, relativement par exemple à l'analyse des effets thermiques dans les réactions chimiques qui se déroulent à la température de zéro absolu.

La chaleur spécifique c_p du corps solide qui figure dans ces relations peut être soit déterminée expérimentalement, soit calculée à l'aide de l'équation de Debye (6-8).

L'enthalpie d'un corps solide dépend si peu de la pression, que la variation de l'enthalpie d'un corps solide en fonction de la pression externe agissant sur ce corps peut être pratiquement négligée.

On a dit au par. 5-5, qu'une substance se trouvant dans la phase solide pouvait exister sous forme de variétés allotropiques différant par leurs propriétés physiques (structure cristalline, volume spécifique, capacité thermique, etc.). Dans ces conditions, chaque variété allotropique ne peut exister que dans un domaine déterminé des paramètres d'état * et le passage d'un domaine à un autre (c'est-à-dire d'une variété à une autre) présente tous les caractères d'un changement de phase ordinaire : lors de ce changement, tout comme dans la fusion, la vaporisation ou la sublimation, il se produit une variation, en forme de saut, du volume spécifique et de l'entropie (et il existe donc une chaleur de changement de phase), bien que dans les deux phases la substance se trouve dans l'état solide. La pente de la courbe limite qui sépare dans le diagramme p-T les domaines d'existence de ces variétés est généralement déterminée par l'équation de Clapeyron-Clausius du type de (5-107) :

$$\frac{dp}{dT}=\frac{L}{T\,(v_{\mathrm{I}}-v_{\mathrm{II}})},$$

où v_{I} et v_{II} sont les volumes spécifiques des variétés I et II au point donné sur la courbe limite, et L la chaleur de changement de phase.

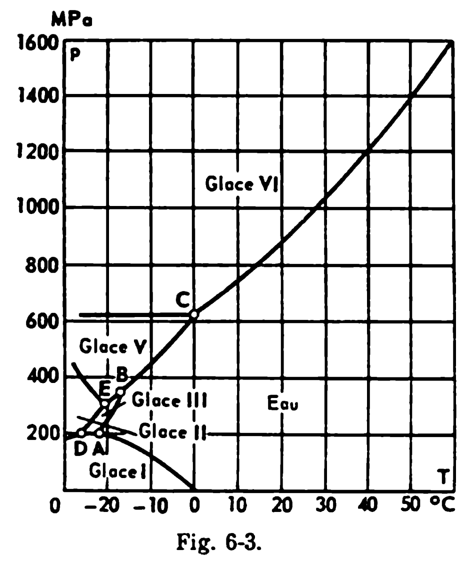


Fig. 6-3.

La figure 6-3 représente le diagramme p-T de l'eau. Dans la phase solide l'eau (la glace) possède six modifications cristallines différentes, autrement dit, il existe six types de glace**. Dans la pratique, on ne rencontre qu'une seule de ces modifications, à savoir la glace ordinaire (glace I), parce que les autres n'existent, comme en témoigne la figure 6-3, que sous des pressions supérieures à 200 MPa.

---

* A l'extérieur de ce domaine des états la variété considérée est thermodynamiquement instable, à l'intérieur elle se transforme en une variété stable.

** La figure 6-3 ne représente pas le domaine de la glace *VII* qui n'existe que sous des pressions supérieures à 2000 MPa. Quant à la glace *IV*, elle n'est pas indiquée sur la figure 6-3 pour une autre raison : les mesures effectuées n'ont pas confirmé l'existence annoncée de cette modification de la glace. Ainsi la glace *IV* n'existe pas et l'indexation des glaces (sept numéros) est une curieuse expression de cette erreur.

Certaines variétés allotropiques de la glace sont caractérisées par des courbes de changement de phase présentant une pente inverse de celle de la glace *I*.

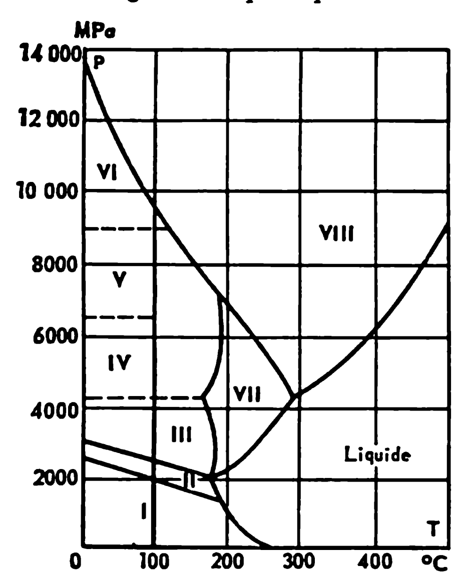


Fig. 6-4.

H. Tammann, qui a découvert l'existence des modifications autres que la glace ordinaire, a réalisé une expérience intéressante: après avoir obtenu la glace *II* dans une installation d'essai sous une pression de 200 MPa environ, il l'a refroidie jusqu'à la température de l'air liquide (—193 °C), ensuite il a brusquement diminué la pression jusqu'à la pression atmosphérique normale et a retiré un bâton de glace *II* qu'il a mis à l'air libre. Plus sa température s'élevait, plus le bâton de glace foisonnait, son volume a augmenté d'environ 20 % (par suite de la différence des volumes spécifiques de la glace *I* et de la glace *II*), et il a fini par se désintégrer en se transformant en poudre de même structure cristalline que la glace *I*.

La figure 6-4 montre le diagramme de phases du bismuth, dont l'allure, elle aussi, est assez compliquée, étant donné que dans sa phase solide le bismuth peut exister sous huit formes différentes.

La figure 6-5 représente le diagramme *p-T* du carbone. On sait que le carbone solide existe sous deux formes cristallines: le graphite et le diamant, différant fortement par leurs

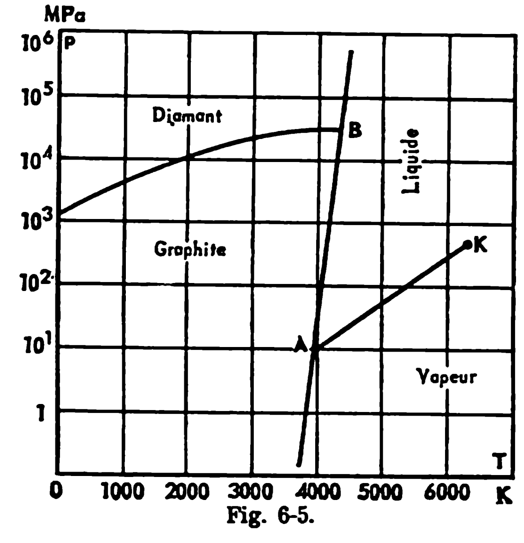


Fig. 6-5.

propriétés physiques. Comme on le voit sur la figure 6-5, la modification stable du carbone dans des conditions normales (pression atmosphérique) est le gra-

phite. Quant au diamant, il se trouve dans des conditions normales à l'état métastable et se transforme assez facilement en graphite aux températures élevées. Sous des températures ordinaires, la vitesse de transformation du diamant en graphite est infime si bien que le diamant peut conserver sa structure cristalline aussi longtemps que l'on veut.

On remarquera sur la figure 6-5 que le diamant existe sous sa forme stable sous des pressions supérieures à 10^9 ou 10^{10} Pa (10^4 à 10^5 kgf/cm^2). Toutefois, pour obtenir le diamant à partir du graphite, il ne suffit pas d'élever simplement la pression à laquelle est soumis le graphite, parce qu'à l'état solide, la transformation inverse du graphite en diamant se déroule à une vitesse extrêmement petite. Aussi, le seul moyen pratique de passer du graphite au diamant est-il d'obtenir du carbone liquide qui est ensuite refroidi sous une haute pression (supérieure à la pression sur la courbe de changement de phase graphite-diamant). Pour augmenter la vitesse de cette transformation, on recourt à des catalyseurs spéciaux. De nos jours, les diamants artificiels sont produits à partir du graphite à l'échelle industrielle.

En utilisant une méthode analogue, on a réussi à synthétiser en 1957 une modification cristalline cubique du nitrure de bore BN (dit borazone), substance dont la dureté est supérieure à celle du diamant. Cette substance a été obtenue à une pression proche de 10 000 MPa (100 000 kgf/cm^2) et à une température d'environ 2 500 °C en présence d'un catalyseur.

6-2. Propriétés thermiques et calorifiques des liquides

Comme les corps solides, les liquides sont très peu compressibles à l'état ordinaire *, mais leur compressibilité est tout de même supérieure à celle de la plupart des corps solides. C'est ainsi, par exemple, qu'à la température de 20 °C, le coefficient de compressibilité isotherme de l'eau a pour valeur $\beta = -\frac{1}{v}(\partial v/\partial p)_T = 4{,}456 \times$ $\times\ 10^{-10}$ Pa^{-1}. Cela signifie que lorsque la pression passera de 100 à 100 000 kPa, par exemple (c'est-à-dire de 1 à 1000 kgf/cm^2 environ) le volume spécifique de l'eau décroîtra d'une quantité $\Delta v =$ $= 0{,}044$ cm^3/g. Etant donné qu'à la température $T = 20$ °C et la pression atmosphérique le volume spécifique de l'eau est $v =$ $= 1{,}0018$ cm^3/g, celui-ci ne diminuera que de 4,3 % lorsque la pression croîtra jusqu'à 100 000 kPa.

Puisque la grandeur $(\partial v/\partial p)_T$ est petite pour les liquides (à l'exception des cas anomaux considérés plus loin), la valeur de la dérivée $(\partial p/\partial T)_v$ qui caractérise l'intensité de variation de la pression en fonction de la température à volume constant du liquide est assez élevée. Les quantités $(\partial p/\partial T)_v$ et $(\partial v/\partial p)_T$ sont reliées entre elles par l'équation suivante:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = -\frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T}.$$

Pour l'eau, par exemple, à $T = 50$ °C, $(\partial p/\partial T)_v = 1{,}006 \cdot 10^6$ Pa/K. Il en résulte que l'accroissement de la pression de l'eau con-

* C'est-à-dire à un état éloigné du point critique (voir par. 6-3 et 6-4).

tenue dans un récipient hermétiquement clos après son échauffement de $\Delta T = 10$ °C, à volume constant, aura pour expression:

$$\Delta p = \int_{50}^{60} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dT \approx \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \Delta T = 1{,}006 \cdot 10^7 \text{ Pa} =$$

$$= 1{,}006 \cdot 10^4 \text{ kPa } (102{,}6 \text{ kgf/cm}^2).$$

[Pour les liquides, la quantité $(\partial p/\partial T)_v$ ne varie pas trop fort avec la température, si bien que dans les calculs approximatifs on peut la supposer constante et la mettre en facteur.] L'important accroissement de la pression pour une élévation relativement petite de la température s'explique par la faible compressibilité du liquide.

On se propose maintenant d'étudier la notion de pression intérieure, notion qui peut être introduite de la manière suivante. Le travail de détente effectué par un système contre les forces de pression extérieure est donné par la relation:

$$dL = p dv.$$

D'autre part, nous avons établi au chap. 2 que l'énergie interne d'une substance dépend non seulement de sa température, mais aussi de son volume spécifique:

$$u = f(T, v),$$

d'où, en vertu de (2-29), on obtient:

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv.$$

Il en résulte que dans une transformation isotherme ($dT = 0$), la variation de l'énergie interne de la substance a pour expression

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv. \quad (6\text{-}20)$$

On peut considérer que la variation de l'énergie interne est conditionnée par la dépense du travail effectué contre les forces de pression intérieure:

$$du = p_i dv. \quad (6\text{-}21)$$

Cela permet de définir la pression intérieure par la relation suivante:

$$p_i = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T. \quad (6\text{-}22)$$

Compte tenu de l'équation (4-25), on obtient:

$$p_i = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p. \quad (6\text{-}23)$$

Dans cette équation p est la pression extérieure agissant sur la substance considérée. De cette relation il résulte:

$$T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = p_i + p. \quad (6\text{-}23a)$$

La grandeur $T(\partial p/\partial T)_v$, égale, d'après cette équation, à la somme de la pression intérieure et de la pression extérieure, est parfois appelée pression totale (ou thermique). Il convient de souligner qu'à la différence de la pression dans les gaz, la pression intérieure des liquides atteint des valeurs énormes.

Par exemple, pour l'eau à $T = 50$ °C et une pression extérieure égale à 98 kPa (1 kgf/cm²), la pression intérieure est en vertu de l'équation (6-23):

$$p_i = (50 + 273{,}15)\cdot 1{,}006\cdot 10^6 - 98\cdot 10^3 = 325{,}0 \text{ MPa } (3318 \text{ kgf/cm}^2).$$

En règle générale, les liquides augmentent de volume d'une manière appréciable lorsqu'ils sont chauffés. C'est ainsi, qu'à la température ordinaire, le coefficient de dilatation cubique $\alpha = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ prend les valeurs suivantes: $124\cdot 10^{-5}$ K^{-1} pour l'acide azoteux, $143\cdot 10^{-5}$ K^{-1} pour l'acétone, $110\cdot 10^{-5}$ K^{-1} pour le benzène, $110\cdot 10^{-5}$ K^{-1} pour l'alcool éthylique et $18{,}1\cdot 10^{-5}$ K^{-1} pour le mercure.

Pour certains liquides (l'eau notamment) on constate des anomalies caractéristiques dans les valeurs du coefficient thermique de

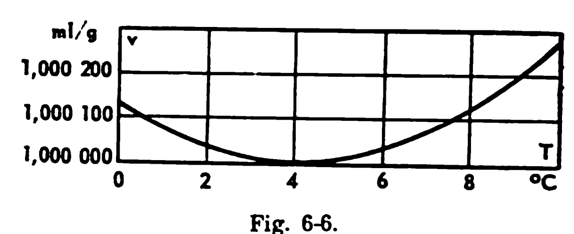


Fig. 6-6.

dilatation cubique. On sait qu'à 3,98 °C et à la pression atmosphérique, la densité de l'eau passe par son maximum *. La variation du volume spécifique de l'eau en fonction de la température, à la pression $p = 98$ kPa (1 kgf/cm²), est représentée sur la fig. 6-6. Sur la courbe de cette figure, on voit qu'aux températures de l'eau $T < 3{,}98$ °C la quantité $(\partial v/\partial T)_p < 0$, c'est-à-dire que dans l'intervalle compris entre 0 et 3,98 °C, l'échauffement de l'eau provoque une diminution et non une augmentation de volume. Au point où la densité de l'eau est maximale, i.e. à la température de 3,98 °C, on a $(\partial v/\partial T)_p = 0$. Nous étudierons plus bas au par. 7-1 d'autres particularités de l'eau dues à cette anomalie de sa densité.

Aux températures supérieures à 3,98 °C, la grandeur $(\partial v/\partial T)_p$ est positive pour l'eau. En règle générale, pour les liquides, la valeur de $(\partial v/\partial T)_p$ augmente lorsque la température s'élève. Dans le tableau 6-4 sont groupées, à titre d'exemple, des données illustrant, pour l'eau, la variation de $(\partial v/\partial T)_p$ en fonction de la température à la pression atmosphérique.

Quant à la capacité thermique des liquides, aucune estimation théorique des valeurs de c_p et c_v (une estimation pareille, par exem-

* C'est justement cette circonstance qui explique pourquoi les retenues d'eau ne gèlent pas jusqu'au fond par les grands froids: l'eau plus chaude dont la température est de 3,98 °C occupe le fond du bassin. Si la densité de l'eau baissait de façon monotone avec la diminution de la température, une circulation naturelle intense de l'eau se produirait qui provoquerait un refroidissement uniforme dans tout le volume de sorte, qu'à la longue, toute l'eau serait prise.

ple, aux calculs des chaleurs spécifiques des corps solides à l'aide de l'équation de Debye) ne peut être faite, même d'une manière approximative, parce qu'aucune théorie statistique satisfaisante des liquides n'a été élaborée jusqu'à présent. De ce fait, les chaleurs spécifiques des liquides sont déterminées soit expérimentalement, soit par le calcul à l'aide de relations thermodynamiques, en partant des autres propriétés thermiques ou calorifiques telles que l'enthalpie, les relations entre p, v et T, etc.

Tableau 6-4

Variation de $(\partial v/\partial T)_p$ de l'eau en fonction de la température à la pression atmosphérique

T, °C	$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \cdot 10^7$, $m^3/(kg \cdot K)$	T, °C	$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \cdot 10^7$, $m^3/(kg \cdot K)$
1	—0,3088	60	5,284
10	0,9389	70	5,962
20	2,002	80	6,611
30	2,950	90	7,241
40	3,798	100	7,865
50	4,569		

La capacité thermique des liquides varie peu avec la pression. Le tableau 6-5 fournit quelques données relatives à la variation de

Tableau 6-5

Variation de la chaleur spécifique c_p de l'eau en fonction de la pression à la température de 20 °C

p, MPa	c_p	
	kJ/(kg·K)	kcal/(kg·°C)
0,1	4,183	0,999
20	4,128	0,986
40	4,074	0,973
60	4,040	0,965
80	4,007	0,957
100	3,973	0,949

la chaleur spécifique c_p de l'eau en fonction de la pression, à la température de 20 °C. On voit dans ce tableau, que la chaleur spécifique c_p ne varie que de 5 % lorsque la pression passe de 0,1 à 100 MPa.

Dans la plupart des calculs pratiques, on peut négliger la dépendance de la chaleur spécifique des liquides vis-à-vis de la pres-

sion. On n'en tiendra compte que si l'on recherchera une grande précision. Cependant, même dans ce dernier cas, il n'est pas besoin de procéder à une expérimentation directe pour déterminer la chaleur spécifique à une haute pression p_2, parce qu'elle peut être calculée à partir de la valeur connue de c_p à une pression p_1 (généralement, à la pression atmosphérique) et à la même température T, en utilisant la relation suivante:

$$c_p(p_2, T) = c_p(p_1, T) + \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T dp. \tag{6-24}$$

En remplaçant la dérivée $(\partial c_p/\partial p)_T$ par sa valeur tirée de l'équation (4-57), on obtient:

$$c_p(p_2, T) = c_p(p_1, T) - T \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p dp. \tag{6-25}$$

La dérivée $(\partial^2 v/\partial T^2)_p$ est calculée dans l'intervalle de pressions de p_1 à p_2, soit directement à partir des données expérimentales relatives aux variations du volume spécifique des liquides en fonction de la température et de la pression (la mesure expérimentale des volumes spécifiques est une opération plus simple et plus précise que celle des capacités thermiques), soit à l'aide de l'équation d'état du liquide *. L'intégrale figurant dans le second membre de l'équation (6-25) est calculée à partir des valeurs connues de $(\partial^2 v/\partial T^2)_p$ soit graphiquement, soit par des méthodes numériques. Bien que peu précise, une double différentiation par des méthodes numériques ne compromet pas la précision du calcul de c_p à haute pression, étant donné que c_p varie très peu avec la pression.

La chaleur spécifique c_v à la pression p_2 et la température T (désignons par v_2 le volume spécifique du liquide pour ces paramètres) peut être déterminée d'après la valeur connue de c_v à la pression p_1 et la température T (le volume spécifique du liquide pour ces derniers paramètres est v_1) à l'aide de la relation

$$c_v(v_2, T) = c_v(v_1, T) + \int_{v_1}^{v_2} \left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T dv, \tag{6-26}$$

dans laquelle la dérivée $(dc_v/dv)_T$ peut être remplacée par son expression (4-58):

$$c_v(v_2, T) = c_v(v_1, T) + T \int_{v_1}^{v_2} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v dv, \tag{6-27}$$

la dérivée $(\partial^2 p/\partial T^2)_v$ étant déterminée soit d'après les données expérimentales concernant les relations entre les grandeurs p, v et T de la substance considérée, soit à l'aide de l'équation d'état du liquide.

* Voir par. 6-4.

La chaleur spécifique c_p peut augmenter ou diminuer avec la température suivant les paramètres d'état. Signalons que si la chaleur spécifique c_p diminue lorsque la température s'élève, elle finira par s'accroître avec l'augmentation ultérieure de la température. La fig. 6-7 illustre, à titre d'exemple, les variations de la chaleur spécifique c_p de l'eau en fonction de la température pour différentes pressions. Comme on le voit sur cette figure, la chaleur spécifique c_p de l'eau présente un minimum à la température de 20 °C environ. On constate par ailleurs sur cette figure que la chaleur spécifique s'accroît d'une manière appréciable à l'approche de la ligne de saturation (les valeurs de c_p sur les isobares, aux points d'intersection avec la ligne de saturation, sont reliées par une ligne en pointillé).

Tableau 6-6

Chaleurs spécifiques de l'eau à la pression atmosphérique

T, °C	c_p		c_v		$c_p - c_v$	
	kJ/(kg·K)	kcal/(kg·K)	kJ/(kg·K)	kcal/(kg·K)	kJ/(kg·K)	kcal/(kg·K)
0	4,220	1,008	4,220	1,008	~0	~0
10	4,191	1,001	4,187	1,000	0,004	0,001
20	4,183	0,999	4,153	0,992	0,030	0,007
30	4,178	0,998	4,120	0,984	0,058	0,014
40	4,178	0,998	4,078	0,974	0,100	0,024
50	4,183	0,999	4,032	0,963	0,151	0,036
60	4,183	0,999	3,982	0,951	0,201	0,048
70	4,191	1,001	3,931	0,939	0,260	0,062
80	4,195	1,002	3,877	0,926	0,318	0,076
90	4,204	1,004	3,823	0,913	0,381	0,091
100	4,216	1,007	3,768	0,900	0,448	0,107

La différence entre les chaleurs spécifiques c_p et c_v n'est pas généralement grande pour les liquides. On le voit, par exemple, du tableau 6-6 qui réunit les valeurs des chaleurs spécifiques c_p et c_v de l'eau à la pression atmosphérique. Etant donné que la détermination expérimentale de la chaleur spécifique c_v est un problème beaucoup plus délicat que la détermination de c_p et que, pour les liquides, la différence $(c_p - c_v)$ n'est pas grande, il est judicieux, dans la plupart des cas, de déterminer la chaleur spécifique c_v par le calcul à partir des valeurs connues de la chaleur spécifique c_p, en utilisant à cet effet les équations (4-52), (4-53) ou (4-54). Les dérivées des grandeurs thermodynamiques, qui figurent dans ces équations, sont calculées à partir des relations établies expérimentalement entre p, v et T ou à l'aide de l'équation d'état du liquide.

Il est intéressant de souligner qu'au point d'anomalie de la densité de l'eau (3,98 °C), en lequel $(\partial v/\partial T)_p = 0$, on a $c_p = c_v$, ce qu'il découle de l'équation (4-52). Les points de telles anomalies de la densité constituent l'un des deux types possibles de points sur la surface thermodynamique de l'état de la substance en lesquels la chaleur spécifique à pression constante est égale à la chaleur spécifique à volume constant (le deuxième type étant représenté par es points triples).

L'enthalpie d'un liquide peut être soit déterminée expérimentalement, soit calculée à l'aide des relations thermodynamiques si l'on connaît les valeurs de la chaleur spécifique c_p.

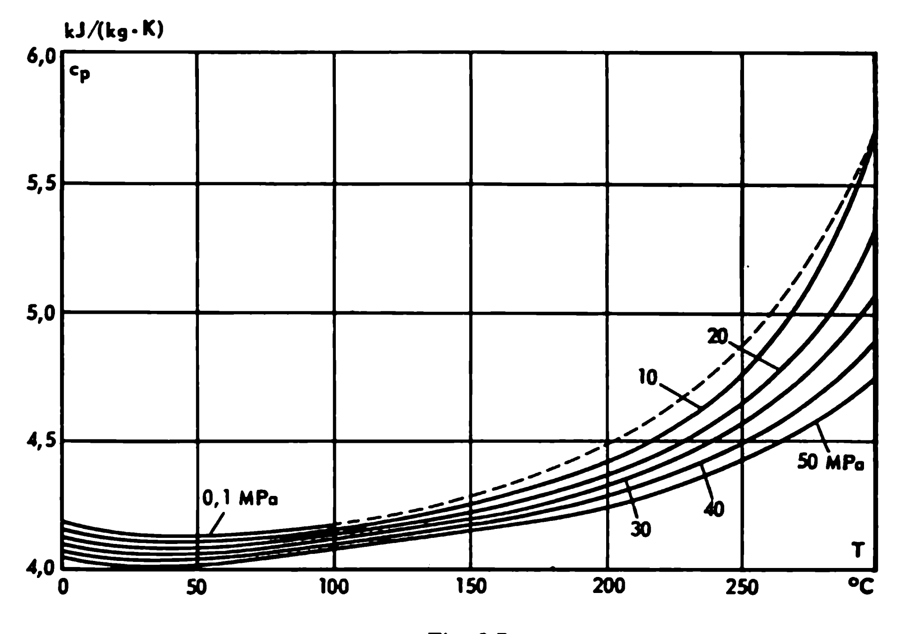


Fig. 6-7.

La valeur de l'enthalpie pour une pression p et une température T_2 peut être trouvée à partir de la valeur connue de l'enthalpie pour la même pression p mais une autre température T_1 à l'aide de la relation analogue à l'équation (6-19a) que nous avons considérée au paragraphe précédent :

$$i(p, T_2) = i(p, T_1) + \int_{T_1}^{T_2} c_p \, dT ; \qquad (6\text{-}28)$$

l'intégrale figurant dans le second membre de cette équation étant calculée d'après les données expérimentales relatives à la chaleur spécifique c_p.

La variation de l'enthalpie d'un liquide avec l'augmentation de la pression à une température constante T peut être déterminée au moyen de la relation

$$i(p_2, T) - i(p_1, T) = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T dp, \tag{6-29}$$

d'où, compte tenu de l'équation (4-30)

$$\left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T = v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p,$$

on obtient:

$$i(p_2, T) - i(p_1, T) = \int_{p_1}^{p_2} \left[v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right] dp. \tag{6-30}$$

Pour pouvoir effectuer des calculs à l'aide de cette équation, il est nécessaire d'avoir des données sur les volumes spécifiques du liquide.

Des équations (6-29) et (6-30) il résulte que les valeurs de l'enthalpie dans deux états quelconques *1* (pression p_1, température T_1) et *2* (pression p_2, température T_2) sont liées entre elles par la relation suivante:

$$i_2(p_2, T_2) - i_1(p_1, T_1) = \int_{p_1}^{p_2} \left[v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right] dp + \int_{T_1}^{T_2} c_p\, dT. \tag{6-31}$$

En ce qui concerne le calcul des intégrales figurant dans le second membre de cette équation il convient de remarquer ce qui suit. Le passage de l'état *1* à l'état *2* peut s'effectuer suivant une infinité de trajets (fig. 6-8). Puisque l'enthalpie est une fonction d'état, il est évident que la différence des enthalpies dans les états *1* et *2* peut être calculée d'après l'équation (6-31) en prenant n'importe quel trajet et le résultat sera bien sûr le même. Or, le trajet le plus commode est la combinaison d'une isotherme et d'une isobare. Dans ce dernier cas, le calcul devient assez simple. Il peut être réalisé de deux façons: si la première intégrale est calculée le long de l'isotherme T_1 = const, la deuxième intégrale doit être calculée le long de l'isobare p_2 = const (ligne *1-a-2*); si, par contre, la première intégrale est calculée le long de l'isotherme T_2 = const, la deuxième doit être calculée le long de l'isobare p_1 = const (ligne *1-b-2*).

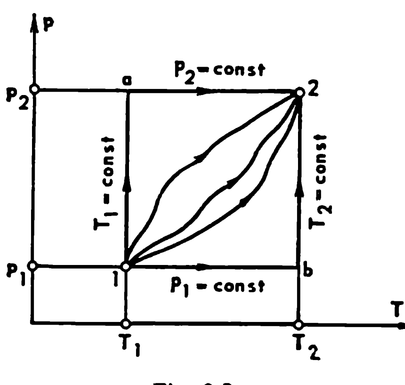


Fig. 6-8.

L'enthalpie des liquides varie très peu avec la pression. On peut le constater, par exemple, d'après le tableau 6-7 qui groupe les données illustrant la variation de l'enthalpie de l'eau en fonction de la pression à la température de 100 °C.

Tableau 6-7

Enthalpie de l'eau à la température de 100 °C

p, MPa	i		p, MPa	i	
	kJ/kg	kcal/kg		kJ/kg	kcal/kg
0,1	417,51	99,72	60	464,4	110,9
20	434,0	103,7	80	479,7	114,6
40	449,2	107,3	100	495,1	118,3

Signalons une circonstance importante : en analysant une grandeur calorifique quelconque (chaleur spécifique, enthalpie, énergie interne, entropie), on peut toujours la décomposer en deux termes : un premier terme qui ne dépend que de la température et un deuxième qui ne dépend que de la pression (du volume spécifique). Ces parties constitutives de la grandeur calorifique sont déterminées par des méthodes sensiblement différentes. Le terme qui ne dépend que de la température ne peut pas être trouvé à l'aide des méthodes thermodynamiques. Sa valeur est calculée par des méthodes de la physique statistique ou déterminée expérimentalement. Quant à celui qui ne dépend que de la pression (du volume spécifique), sa valeur peut être calculée à partir des données relatives aux autres propriétés thermodynamiques, à l'aide des équations différentielles de la thermodynamique.

Dans l'équation (6-31) qui exprime la différence des enthalpies dans deux états, le premier terme du second membre n'est autre que le terme de la différence qui ne dépend que de la pression et le deuxième terme celui qui ne dépend que de la température.

Dans le paragraphe précédent nous avons abordé le problème de la valeur absolue de l'enthalpie. Soulignons une fois de plus, que la valeur absolue de l'enthalpie (tout comme la valeur absolue de l'énergie interne) ne peut être ni mesurée ni calculée par des méthodes thermodynamiques, l'expérience et les calculs thermodynamiques ne permettent de déterminer que la *variation* de l'enthalpie ou de l'énergie interne de la substance. C'est justement cette différence qui présente de l'intérêt dans les calculs thermotechniques. Pour calculer la variation de l'enthalpie on peut choisir pour origine un état quelconque de la substance.

Le point de référence de l'enthalpie (ou de l'énergie interne) est choisi arbitrairement pour les diverses substances. C'est ainsi, par exemple, comme on l'a déjà mentionné au chap. 2, pour l'eau et la

vapeur d'eau, conformément aux décisions de la VI[e] Conférence internationale sur les propriétés de la vapeur d'eau (1963) on prend pour zéro la valeur de l'énergie interne de l'eau au point triple ($T = 273,16$ K, $p = 610,8$ Pa $= 0,006228$ kgf/cm²). Il est évident qu'en ce point l'enthalpie de l'eau n'est pas nulle. De la relation

$$i = u + pv$$

il vient, pour $u = 0$,

$$i = pv;$$

puisque pour l'eau au point triple $v = 1,0002$ cm³/g, on obtient pour ce point:

$$i = 610,8 \cdot 1,0002 \cdot 10^{-3} = 0,611 \text{ J/kg } (0,000146 \text{ kcal/kg}).$$

Pous le gaz carbonique, par exemple, on prend généralement pour zéro la valeur de i à la température de 0 °C et à la pression de 98 kPa (1 kgf/cm²).

En parlant des propriétés thermodynamiques des liquides, il convient de signaler un liquide qui possède des propriétés physiques uniques, à savoir l'hélium liquide. De tous les gaz connus, l'hélium se liquéfie à la plus basse tem-

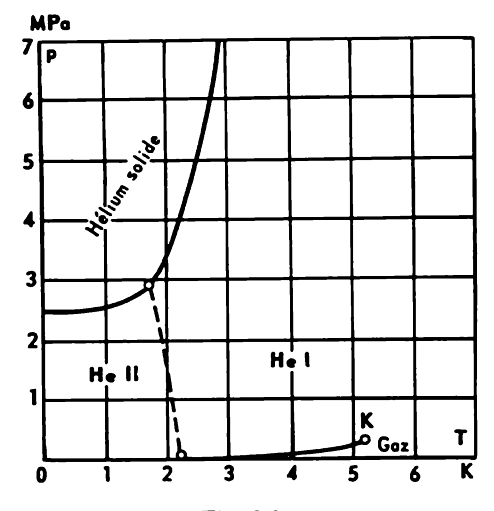


Fig. 6-9.

pérature. Sa température d'ébullition à la pression atmosphérique est de 4,2 K. Sous des pressions peu élevées (jusqu'à 2500 kPa environ) il reste à l'état liquide même si sa température tombe jusqu'à 0 K. Il ne peut exister à l'état solide que sous des pressions élevées (voir diagramme d'états représenté à la fig. 6-9). Lorsqu'il est refroidi au-dessous de 2,17 K, à la pression atmosphérique ou proche de celle-ci (si la pression s'élève, cette température diminue un peu), l'hélium liquide se transforme en une nouvelle modification qui possède des propriétés

remarquables dont la principale est la superfluidité. Cette modification porte le nom d'hélium *II* (à la différence de l'hélium liquide ordinaire qu'on appelle hélium *I*). Le point de transformation de l'hélium *I* en hélium *II* est appelé point λ et la ligne reliant les points λ porte le nom de ligne λ. Une particularité étonnante de l'hélium est, comme en témoigne la fig. 6-9, que la courbe de changement de phase « liquide-vapeur » et celle de changement de phase « solide-liquide » ne se rencontrent nulle part et, par conséquent, l'hélium ne possède pas de point triple.

6-3. Expérience d'Andrews. Point critique. Equation de Van der Waals

On savait depuis longtemps que certaines substances se trouvant à l'état gazeux à la température ordinaire pouvaient passer à l'état liquide si l'on augmentait leur pression, autrement dit, si on les comprimait à température constante. L'interprétation physique de cette transformation isotherme (T = const) est évidente : au début, le gaz se comprime, ensuite dès que sa pression atteint une valeur p_s égale à sa pression de saturation à la température considérée T, il commence à se condenser. Dès que le processus de condensation se termine (c'est-à-dire que tout le gaz s'est transformé en liquide), une compression ultérieure fait croître la pression du liquide. Dans ces conditions, étant donné la faible compressibilité du liquide, une augmentation même considérable de la pression n'aura pour effet qu'une faible diminution du volume spécifique.

En utilisant ce procédé, on peut liquéfier, à la température ordinaire, par exemple le gaz carbonique. La fig. 6-10 représente la dépendance du volume spécifique v vis-à-vis de la pression p du gaz carbonique à la température $T = 20$ °C *. Le volume spécifique du gaz carbonique à la température de 20 °C et à la pression de 98 kPa (1 kgf/cm²) est égal à 561,8 cm³/g (le point *1* sur la fig. 6-10). Au cours de la compression, le volume spécifique diminue fortement. Dès que la pression atteint 5733 kPa (58,46 kgf/cm²), c'est-à-dire qu'elle devient égale à la pression de saturation à la température 20 °C (le point *2* sur la fig. 6-10), le gaz carbonique commence à se condenser et son volume spécifique est $v'' = 5{,}258$ cm³/g. On sait (voir par. 5-5) que cette transformation isotherme est en même temps isobare, si bien que la portion de l'isotherme correspondant à ce changement de phase est disposée horizontalement dans le diagramme p-v. A la fin du processus de condensation, le volume spécifique v' du liquide saturé (le point *3* sur la fig. 6-10) sera égal à 1,258 cm³/g. On a déjà dit plus haut qu'une compression ultérieure de la phase liquide ne provoquait qu'une faible variation de son volume ; à la pression de 9807 kPa (100 kgf/cm²), par exemple, le

* Etant donné que le volume spécifique du gaz carbonique varie dans le rapport de 1 à 470 lorsqu'il est comprimé depuis la pression atmosphérique jusqu'à 10 000 kPa à $T = 20$ °C, on a adopté, pour réduire les dimensions du diagramme de la fig. 6-10, une échelle logarithmique en abscisses.

volume spécifique du gaz carbonique à l'état liquide est $v = 1,18$ cm³/g (le point *4* sur la fig. 6-10).

La diminution de la pression agissant sur le liquide fera passer la substance par les mêmes états mais dans l'ordre inverse; la substance se dilatera jusqu'à son point d'ébullition, il se produira une évaporation et la vapeur obtenue se détendra jusqu'à la pression atmosphérique.

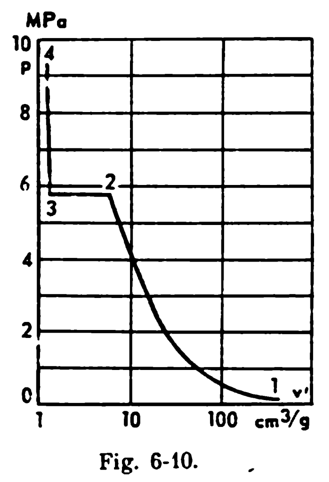


Fig. 6-10.

Cet exemple confirme que le gaz carbonique comprimé à une température proche de 20 °C se trouve à l'état liquide en bouteille (la pression à l'intérieur de la bouteille est d'environ 6000 kPa).

On savait aussi depuis longtemps qu'un grand nombre de gaz ne pouvaient être liquéfiés par simple compression à la température ordinaire parce que leur volume spécifique diminue avec l'augmentation de la pression de façon monotone, sans présenter de portion caractéristique horizontale dans le diagramme *p-v* (la partie *2-3* sur la fig. 6-10). La cause de ce phénomène resta assez longtemps inconnue.

Soulignons à ce propos que jusqu'en 1869 les liquides et leurs vapeurs étaient considérés comme des phases différentes, au même titre qu'un corps solide et un liquide par exemple. Ce point de vue a été sérieusement reconsidéré après les célèbres expériences réalisées entre les années 1857 et 1869 par le physicien irlandais Th. Andrews.

En étudiant expérimentalement les relations existant entre les paramètres p, v et T du gaz carbonique et en mesurant la variation de v en fonction de p sur des isothermes différentes, Andrews a établi que plus la température à laquelle on mesure la variation de v en fonction de p est élevée, plus est petite la différence entre les volumes spécifiques des phases gazeuse et liquide: lorsque la température s'élève, le volume spécifique v'' de la vapeur sèche saturée diminue rapidement tandis que le volume spécifique v' du liquide saturé, c'est-à-dire du liquide se trouvant à la température d'ébullition, augmente. Cela signifie que la différence $(v'' - v')$ est d'autant plus faible que la température est plus élevée sur l'isotherme, autrement dit, la différence entre les densités des phases liquide et gazeuse diminue avec l'accroissement de la température.

La variation de v en fonction de p est représentée pour différentes isothermes sur la fig. 6-11. Les lignes en pointillé relient les points correspondant au début et à la fin du changement de phase (c'est-à-dire les valeurs de v' et v'' sur les différentes isothermes). Ces lignes

sont dites lignes limites. On remarquera que la longueur de la partie horizontale de l'isotherme entre les points v' et v'' diminue lorsque la température (et, par conséquent, la pression de saturation *) augmente.

Les expériences effectuées plus tard ont montré que la chaleur de vaporisation r diminuait elle aussi avec l'accroissement de la température (de la pression de saturation).

La différence $(v'' - v')$ continue à diminuer lorsque la température s'élève jusqu'à une valeur (désignons-la par T_{cr}) qui la rend nulle. Donc, dans cet état, la différence de densité des phases liquide et gazeuse s'annule. Cela signifie que lorsque la pression croît sur l'isotherme $T_{cr} =$ $=$ const et sur les isothermes correspondant à des températures plus élevées, le volume spécifique de la substance diminuera de façon monotone de v'' à v' sans subir de variation en forme de saut, caractéristique du changement de phase.

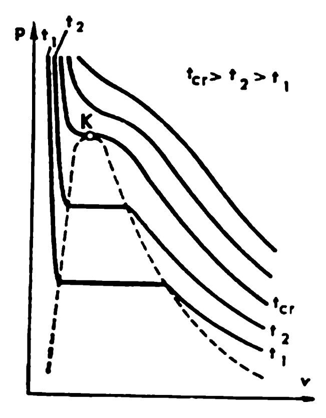


Fig. 6-11.

Le point de la ligne de saturation, en lequel s'annule la différence entre la phase liquide et la phase gazeuse, s'appelle point critique. La pression et la température de la substance en ce point sont dites respectivement pression critique (p_{cr}) et température critique (T_{cr}). L'état de la substance pour $p = p_{cr}$ et $T = T_{cr}$ porte le nom d'état critique.

Le point critique est l'extrémité de la ligne de changement de phase « liquide-vapeur » dont l'origine se trouve au point triple. La pression critique et la température critique sont maximales pour le domaine à deux phases « liquide-vapeur ».

De ce qui précède nous pouvons conclure qu'au point critique

$$v'' - v' = 0 \tag{6-32}$$

et, par conséquent,

$$v'' = v' = v_{cr}. \tag{6-33}$$

L'expérience montre que la chaleur de vaporisation r s'annule elle aussi au point critique. D'ailleurs, cela découle avec évidence de l'équation de Clapeyron-Clausius. En effet, en mettant cette équation sous la forme

$$r = T(v'' - v')\frac{dp}{dT}$$

* Puisque, comme il a été démontré au par. 5-6, sur la ligne de changement de phase « liquide-vapeur » on a toujours $dp/dT > 0$ pour toute substance.

et, compte tenu du fait que dp/dT ne peut être infiniment grand, nous arrivons à cette conclusion qu'au point critique $r = 0$.

On voit sur la fig. 6-11 qu'au point critique l'isotherme $T_{cr} = $ $= \text{const}$ admet une tangente horizontale et une inflexion. Cela signifie qu'en ce point :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T^{cr} = 0; \tag{6-34}$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T^{cr} = 0. \tag{6-35}$$

D'autres particularités thermodynamiques du point critique seront étudiées plus en détail dans le par. 6-6.

Les paramètres critiques varient avec les substances. Le tableau 6-8 ci-dessous donne, pour certaines substances, les valeurs des paramètres critiques.

Tableau 6-8

Paramètres critiques de quelques substances

Substances	T_{cr}, °C	p_{cr}, MPa	Substances	T_{cr}, °C	p_{cr}, MPa
Hélium	—267,9	0,228	Ammoniac . . .	132,3	11,28
Hydrogène	—239,9	1,29	Alcool éthylique	243,1	6,38
Azote	—147,0	3,39	Eau	374,15	22,129
Gaz carbonique . .	31,04	7,412	Mercure	1490	151
Oxygène	118,4	5,07	Carbone	~6000	~690

Les isothermes relatives aux températures supérieures à la température critique $T > T_{cr}$ n'admettent pas dans les diagrammes p-v de tangente horizontale : sur ces isothermes on a partout $(\partial p/\partial v)_T < 0$. Les isothermes voisines de l'isotherme critique présentent une inflexion qui disparaît progressivement au fur et à mesure qu'on s'approche des isothermes correspondant aux températures plus élevées.

Il découle de ce qui précède qu'aux températures supérieures à la température critique le gaz ne peut pas être liquéfié par compression isotherme.

Ainsi donc les expériences d'Andrews ont établi la continuité de l'état liquide et de l'état gazeux des substances.

La fig. 6-12 représente les domaines de l'état gazeux et de l'état liquide d'une substance dans le diagramme v-T sur lequel sont portées les isobares et la ligne limite. Considérons les isobares subcritique (*aa*) et surcritique (*bb*). Lorsque la température du liquide s'élève suivant une isobare subcritique (c'est-à-dire à une pression constante $p < p_{cr}$), son volume spécifique augmente grâce à la dilatation thermique (ligne *a-1*). Ensuite, dès que le liquide est porté, sous la pression donnée, à sa température d'ébullition, il commence à se trans-

former en vapeur. Le phénomène de vaporisation isobare et isotherme est représenté dans ce diagramme par la droite verticale *1-2* comprise entre les courbes limites. L'apport de chaleur ultérieur provoquera une surchauffe de la vapeur obtenue dont le volume spécifique augmentera (ligne *2-a*). La vapeur qui se trouve à l'état d'équilibre avec

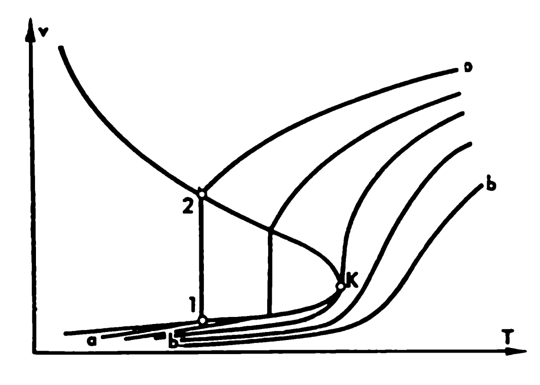


Fig. 6-12.

le liquide qui lui a donné naissance est dite *vapeur saturée* et la vapeur dont la température est supérieure à celle d'ébullition pour une pression donnée est nommée *vapeur surchauffée*.

Lorsque la température du liquide s'élève suivant une isobare surcritique (*bb*), le volume spécifique de ce dernier augmente d'une manière continue, sans présenter le saut caractéristique du changement de phase.

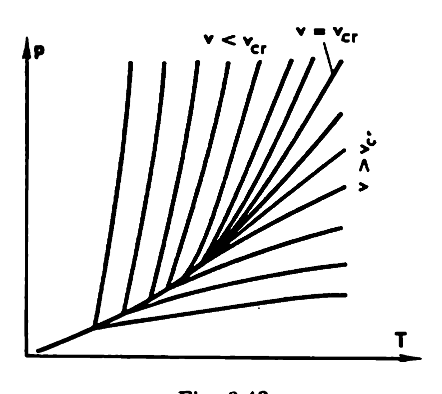


Fig. 6-13.

La fig. 6-13 représente les domaines des états gazeux et liquide d'une substance dans le diagramme *p-T*. Sur ce diagramme sont portées les isochores et les lignes de changement de phase « liquide-vapeur » (*ligne de saturation*). A gauche de la ligne de saturation se trouve le domaine de l'état liquide (les isochores $v < v_{cr}$) et à droite, celui de 'état gazeux (les isochores $v > v_{cr}$). L'isochore correspondant au volume spécifique $v = v_{cr}$ est appelée isochore critique. Elle admet une tangente commune avec la ligne de saturation au point critique.

Plus haut, dans le par. 1-3, nous avons étudié les diagrammes *p-v*, *v-T* et *p-T* d'un gaz parfait obéissant à l'équation de Clapeyron. Comme on le remarquera sur les fig. 6-11, 6-12 et 6-13, les diagram-

mes d'état d'une substance réelle dans les phases gazeuse et liquide diffèrent fortement de ceux d'un gaz parfait. Cette différence tient à la nature physique de ces gaz : si, pour un gaz parfait, on suppose, comme on a dit plus haut (voir page 17), que les molécules se réduisent à des points et ne présentent aucune interaction entre elles, dans le cas d'un gaz réel, par contre, les molécules possèdent un volume propre et subissent des forces d'interaction. On voit donc que l'équation d'état d'un gaz réel doit différer de l'équation de Clapeyron (1-23).

L'équation d'état d'un gaz réel présente un intérêt incontestable. L'une des premières tentatives connues d'établissement d'une équation d'état des gaz réels est celle entreprise par le physicien hollandais J. Van der Waals. L'équation de Van der Waals déduite essentiellement à partir de conclusions qualitatives spéculatives est de la forme

$$\left(p+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)=RT, \tag{6-36}$$

où les constantes a et b caractérisent, en même temps que la constante des gaz R, les propriétés individuelles de la substance.

L'équation de Van der Waals diffère de l'équation de Clapeyron en ce que la grandeur p y est remplacée par la somme $p + a/v^2$ et le volume spécifique v par la différence $(v - b)$.

D'après l'équation de Clapeyron, si $p \to \infty$ et que la température reste constante, le volume spécifique d'un gaz parfait tend vers zéro. Or, de l'équation de Van der Waals il découle que $v \to b$ pour $p \to \infty$. La quantité b peut donc être interprétée comme représentant le volume propre des molécules comprises dans le volume v. La grandeur b est considérée comme une constante qui ne dépend pas de la pression extérieure, tandis que la partie variable du volume spécifique est égale à $(v - b)$.

Quant à la grandeur a/v^2, Van der Waals a montré, en partant de considérations qualitatives peu compliquées, déduites des hypothèses de la théorie cinétique des gaz, que les forces attractives mutuelles qui s'exercent entre les molécules sont inversement proportionnelles au carré du volume spécifique v, i.e. le terme a/v^2 tient compte de l'interaction moléculaire dans le gaz. On sait du cours de physique que les forces attractives moléculaires engendrent une pression intérieure dans les gaz et dans les liquides. La grandeur a/v^2 peut donc être considérée comme une pression intérieure dans le gaz :

$$p_1=\frac{a}{v^2}, \tag{6-37}$$

due aux forces d'interaction entre ses molécules.

Cette conclusion peut être justifiée de la manière suivante. De l'équation de Van der Waals écrite sous la forme

$$p=\frac{RT}{v-b}-\frac{a}{v^2}, \tag{6-36a}$$

on déduit

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b}. \tag{6-38}$$

En portant cette valeur de la dérivée $(\partial p/\partial T)_v$ dans l'expression (6-23) de la pression intérieure, il vient :

$$p_i = \frac{RT}{v-b} - p, \tag{6-39}$$

d'où, compte tenu de (6-36a), on obtient l'équation (6-37).

Vu ce qui a été dit dans le par. 6-2, la somme de la pression extérieure p et de la pression intérieure (a/v^2) représente la pression totale (thermique).

Ainsi, l'équation de Van der Waals tient compte des propriétés réelles du gaz, à savoir des forces intermoléculaires et du volume propre des molécules. Les isothermes d'un gaz qui suit l'équation

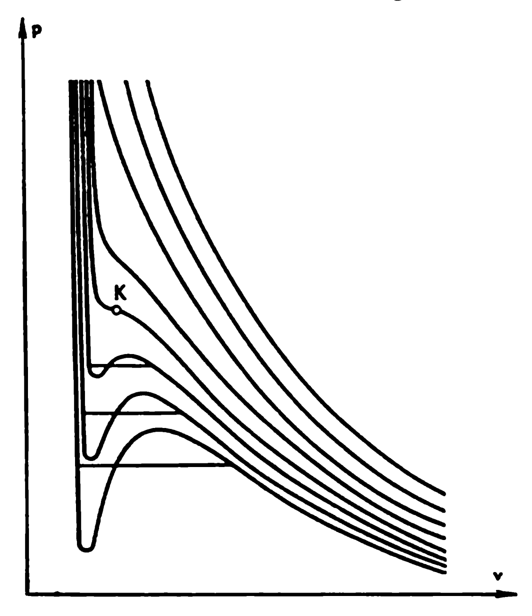


Fig. 6-14.

de Van der Waals portées dans le diagramme p-v, sont de la forme générale représentée sur la fig. 6-14.

L'équation de Van der Waals est une équation cubique en v qui possède donc trois racines. Trois cas peuvent se présenter :

1) une racine est réelle, les deux autres sont imaginaires ;
2) les trois racines sont réelles et distinctes ;
3) les trois racines sont réelles et égales entre elles.

Le cas des trois racines égales entre elles pour une valeur donnée de p correspond à la pression critique. Le cas où l'une des racines est réelle et les deux autres sont imaginaires correspond à des pres-

sions surcritiques, parce que pour des valeurs données de p et T il n'y a qu'une seule valeur de v et les racines imaginaires sont dénuées de sens physique. Les trois racines réelles distinctes (fig. 6-14) correspondent à des pressions subcritiques.

Les isothermes supercritiques d'un gaz de Van der Waals correspondent qualitativement à celles d'un gaz parfait (voir fig. 6-11). Quant aux isothermes subcritiques, au lieu d'une portion horizontale correspondant au changement de phase « liquide-vapeur », elles présentent une portion ondulée (fig. 6-15). Cette portion ondulée peut être interprétée de la façon suivante. La portion *1-2* correspond à l'état métastable du liquide (liquide surchauffé) et la portion *5-4* à l'état métastable de la vapeur (vapeur sous-refroidie). Dans cette figure, la droite horizontale *1-3-5* relie les points correspondant, sur l'isotherme donnée, aux états du liquide saturé en ébullition (*1*) et de la vapeur sèche saturée (*5*). Cela signifie que la portion *1-3-5* de l'isotherme correspond au changement de phase « liquide-vapeur » et qu'à la différence des portions *1-2* et *5-4*, cette droite correspond à des états stables de la substance. Quant à la portion *2-3-4* de la courbe ondulée, elle correspond à des états physiquement irréalisables et n'a pas de sens physique puisque sur cette portion

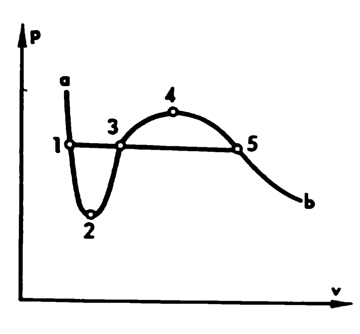


Fig. 6-15.

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T > 0.$$

De quelle façon est choisie la position de la droite horizontale *1-3-5* sur l'isotherme *a-1-2-3-4-5-b* du gaz de Van der Waals? Pourquoi cette droite est-elle tracée comme sur la fig. 6-15 et non pas plus haut ou plus bas?

La position de cette droite peut être définie à l'aide d'une règle dite *règle de Maxwell* dont l'essentiel est le suivant. Si l'on admet que l'isotherme considérée peut être réalisée aussi bien par la ligne *a-1-2-3-4-5-b* que par la ligne *a-1-3-5-b*, on peut imaginer que la substance considérée évolue suivant un cycle réversible dans lequel l'état de cette dernière varie le long du parcours fermé *1-2-3-4-5-3-1*. Pour chaque cycle réversible on a :

$$\oint \frac{dq}{T} = 0.$$

Puisque la température reste constante le long de tout le trajet *1-2-3-4-5-3-1* (parce que ce trajet est constitué par des portions de deux versions possibles d'une même isotherme), la dernière équation peut s'écrire sous la forme:

$$\oint dq = 0. \qquad (6\text{-}40)$$

En portant dans cette relation la valeur de dq tirée de l'équation (2-23) exprimant le premier principe de la thermodynamique, on a

$$dq = du + pdv$$

et, en tenant compte, puisque l'énergie interne u est fonction de l'état, du fait que

$$\oint du = 0, \tag{6-41}$$

on obtient pour le cycle considéré :

$$\oint pdv = 0. \tag{6-42}$$

Comme on le voit sur la fig. 6-15, la relation obtenue montre que la position de la droite *1-3-5* doit être choisie par rapport à l'isotherme ondulée de Van der Waals de manière que l'aire *1-2-3-1* soit égale à l'aire *3-4-5-3* [étant donné que lors de l'intégration sur le contour ces aires auront des signes contraires, la relation (6-42) ne sera vérifiée que si ces aires sont numériquement égales].

Les constantes a et b figurant dans l'équation de Van der Waals sont calculées à l'aide des équations (6-34) et (6-35) qui sont valables pour le point critique : en prenant à partir de l'équation de Van der Waals les dérivées $(\partial p/\partial v)_T$ et $(\partial^2 p/\partial v^2)_T$ et en les annulant, il est facile d'obtenir

$$a = \frac{27}{64}\frac{R^2T_{cr}^2}{p_{cr}} \tag{6-43}$$

et

$$b = \frac{v_{cr}}{3}. \tag{6-44}$$

Inversement, les valeurs critiques de la pression, de la température et du volume spécifique peuvent être exprimées en a et b de la manière suivante :

$$p_{cr} = \frac{1}{27}\frac{a}{b^2}; \tag{6-45}$$

$$T_{cr} = \frac{8a}{27bR}; \tag{6-46}$$

$$v_{cr} = 3b. \tag{6-47}$$

Désignons les rapports de la pression, de la température et du volume spécifique d'un gaz qui suit l'équation de Van der Waals aux valeurs que ces grandeurs prennent au point critique respectivement par :

$$\pi = \frac{p}{p_{cr}}; \quad \tau = \frac{T}{T_{cr}}; \quad \omega = \frac{v}{v_{cr}}. \tag{6-48}$$

Les valeurs sans dimension des fonctions π, τ et ω sont appelées respectivement *pression réduite*, *température réduite* et *volume spécifique réduit*. En introduisant les valeurs réduites de p, T et v dans l'équation de Van der Waals (6-36) et en utilisant les relations (6-45), (6-46) et (6-47), on obtient

$$\left(\pi + \frac{3}{\omega^2}\right)(3\omega - 1) = 8\tau. \tag{6-49}$$

Cette dernière relation porte le nom d'équation sans dimension ou d'équation réduite de Van der Waals. L'équation (6-49) présente une particularité bien intéressante, à savoir : elle ne renferme aucune constante qui soit liée aux propriétés individuelles de la substance [comme c'est le cas des constantes a, b et R de l'équation (6-36)]. Cela signifie que l'équation réduite de Van der Waals est applicable à tous les gaz qui suivent l'équation générale de Van der Waals. Cette circonstance sera utilisée au paragraphe suivant pour justifier la méthode de similitude thermodynamique.

En utilisant les méthodes de physique statistique on peut montrer que les relations du type de l'équation de Van der Waals ne peuvent être déduites que dans le cas d'interactions doubles entre les molécules (i.e. les interactions triples, quadruples, etc., sont négligées) et si l'on admet que les énergies de ces interactions sont suffisamment petites. Il est évident que l'équation obtenue sous de telles conditions de départ ne tiendra pas compte de l'existence des associations de molécules, étant donné que celles-ci ne peuvent se réaliser qu'à la suite de l'interaction d'au moins trois molécules *. Cette équation n'est donc applicable que dans le domaine des faibles densités des gaz (c'est-à-dire dans le domaine des faibles pressions et des températures élevées) où le nombre d'associations est très petit. Ainsi, le gaz de Van der Waals peut être considéré, après les gaz parfaits, comme une deuxième approximation des gaz réels **.

A ce propos, il est intéressant de faire la remarque suivante. De l'équation de Van der Waals que nous avons obtenue auparavant:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b},$$

il découle, pour un gaz qui la suit, que

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = 0. \qquad (6\text{-}50)$$

Compte tenu de l'équation (4-58), il vient

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = 0.$$

Cette dernière relation montre que la chaleur spécifique c_v d'un gaz de Van der Waals ne varie pas avec le volume spécifique, tout comme dans le cas d'un gaz parfait, et ne dépend donc que de la température. En ce qui concerne l'énergie

* L'interaction double des molécules n'a pour résultat qu'un échange d'énergie entre les molécules à la suite de leur collision. Pour qu'une association la plus simple, i.e. comprenant deux molécules, puisse se former, il est nécessaire qu'au moins trois molécules entrent en collision de telle sorte que deux d'entre elles constituent une association (c'est-à-dire, leur vitesse relative sera nulle et elles se déplaceront comme un tout), et la troisième emporte l'énergie excédentaire.

** Dans ces conditions, les constantes a et b de l'équation sont déterminées à partir des données expérimentales relatives aux rapports entre p, v et T du gaz dans ce domaine d'états; les valeurs qu'elles prennent dans ce cas n'ont rien de commun avec les valeurs données par les relations (6-43) et (6-44).

interne du gaz de Van der Waals, en portant dans l'équation (4-25) la valeur de $(\partial p/\partial T)_v$ tirée de la relation (6-38), on obtient:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = \frac{a}{v^2}. \tag{6-51}$$

L'énergie interne du gaz de Van der Waals dépend donc du volume spécifique * (alors que l'énergie interne des gaz parfaits ne dépend que de la température). Pour ce qui est des gaz réels, leur énergie interne et leur chaleur spécifique c_v dépendent, comme il a été établi au chap. 2, du volume spécifique. Cette analyse peu compliquée nous montre que le gaz de Van der Waals occupe une position intermédiaire entre un gaz parfait et un gaz réel.

Quant à la conclusion, à première vue un peu étrange, savoir que l'énergie interne du gaz de Van der Waals dépend du volume spécifique alors que sa chaleur spécifique c_v n'en dépend pas, elle admet l'explication suivante. Comme il découle de l'équation (6-50), les isochores du gaz de Van der Waals dans le diagramme p-T sont des droites de même que celles des gaz parfaits. Pourtant, à la différence des isochores des gaz parfaits pour lesquelles $(\partial p/\partial T)_v = p/T$, cette dérivée dans le cas des isochores du gaz de Van der Waals est égale, comme il résulte de l'équation (6-38), à $R/(v - b)$. Il s'ensuit que conformément à l'équation (4-25) du gaz de Van der Waals la dérivée $(\partial u/\partial v)_T$ n'est pas nulle.

De ce qui précède nous pouvons conclure que l'équation de Van der Waals n'est pas applicable, en principe, aux domaines dans lesquels la substance présente manifestement les propriétés d'un gaz réel (le domaine au voisinage de la ligne de saturation, le domaine subcritique) et, à fortiori, au domaine du liquide. En effet, les calculs montrent que les tentatives faites pour appliquer l'équation de Van der Waals à la description de ces domaines d'état de la substance ont donné des résultats qui s'écartent fortement des valeurs réelles des propriétés thermodynamiques des substances. La valeur de ces écarts peut être illustrée sur l'exemple suivant. Introduisons la notion de *coefficient critique*, en le définissant comme suit:

$$z_{cr} = \frac{p_{cr} v_{cr}}{R T_{cr}}. \tag{6-52}$$

Compte tenu des relations (6-45), (6-46) et (6-47) le coefficient critique des substances qui suivent l'équation de Van der Waals est égal à:

$$z_{cr} = \frac{3}{8} = 0,375.$$

Le tableau 6-9 groupe les valeurs du coefficient critique z_{cr} de certaines substances. On constate que les coefficients critiques des substances réelles diffèrent sensiblement du coefficient critique $z_{cr} = 0,375$ tiré de l'équation de Van der Waals.

* En utilisant des méthodes analogues, on peut montrer que l'enthalpie et la chaleur spécifique c_p du gaz de Van der Waals varient avec la pression.

Tableau 6-9

Coefficients critiques de certaines substances

Substances	z_{cr}	Substances	z_{cr}
Hélium	0,320	Xénon	0,278
Hydrogène	0,330	Eau	0,224
Azote	0,293	Essence	0,267
Argon	0,292	Acide acétique	0,200
Oxygène	0,293	Alcool méthylique	0,219
Gaz carbonique	0,288		

6-4. Propriétés thermiques et calorifiques des gaz réels. Equation d'état des gaz réels

Les lois qui régissent les variations des propriétés thermiques des gaz réels ont été étudiées, pour l'essentiel, au paragraphe précédent. En particulier, ces lois sont explicitées dans les diagrammes p-v, v-T et p-T représentés par les fig. 6-11, 6-12 et 6-13. On voit sur la fig. 6-11 que les isothermes subcritiques présentent une pente plus faible pour la phase gazeuse que pour la phase liquide ; cela tient au fait que la compressibilité isotherme $(\partial v/\partial p)_T$ des gaz est plus grande (en valeur absolue) que celle des liquides. Les isothermes surcritiques ont une allure analogue : pour les mêmes raisons, la pente des isothermes est plus grande dans le domaine des volumes spécifiques $v < v_{cr}$ que dans celui des $v > v_{cr}$.

Dans le diagramme v-T (fig. 6-12) les isobares subcritiques présentent une pente beaucoup plus grande dans le domaine gazeux que dans le domaine liquide, parce que le degré de dilatation thermique $(\partial v/\partial T)_p$ des gaz est considérablement supérieur à celui des liquides. La dérivée $(\partial v/\partial T)_p$ est d'autant plus grande que la pression est plus faible (pour une même température). Sur les isobares surcritiques on constate la même régularité : la pente qui est très faible dans le domaine des petites valeurs de v s'accroît au fur et à mesure que v augmente. Remarquons que dans le domaine de la phase gazeuse la pente de l'isobare $(\partial v/\partial T)_p$ décroît lorsque la température augmente.

On voit sur le diagramme p-T (fig. 6-13) que les isochores présentent une pente considérablement plus grande dans le domaine du liquide que dans celui du gaz. Cela tient, comme il a été déjà dit, à la faible compressibilité des liquides devant celle des gaz. Remarquons que les isochores sont curvilignes pour un gaz réel et pour les liquides et que leurs courbures sont de signes contraires: $(\partial^2 p/\partial T^2)_v > 0$ pour $v < v_{cr}$ et $(\partial^2 p/\partial T^2)_v < 0$ pour $v > v_{cr}$. On voit aussi sur la fig. 6-13 que la courbure des isochores est beaucoup plus faible pour les liquides que pour les gaz. La courbure des isochores diminue au fur et à mesure qu'on s'approche du point critique et

change de signe lorsqu'on passe par $v = v_{cr}$; à noter que l'isochore critique est proche d'une droite (du moins, au voisinage du point critique). La courbure des isochores pour la phase gazeuse diminue lorsque la température augmente.

La fig. 6-16 représente la variation de $(\partial v/\partial T)_p$ en fonction de la température sur les isobares subcritiques (fig. 6-16,*a*) et supercritiques (fig. 6-16,*b*), établies à l'aide du diagramme *v-T* (voir fig. 6-12). L'examen de ces courbes montre que sur les isobares subcritiques $(\partial v/\partial T)_p$ s'accroît dans le domaine du liquide ($T < T_s$) au fur et

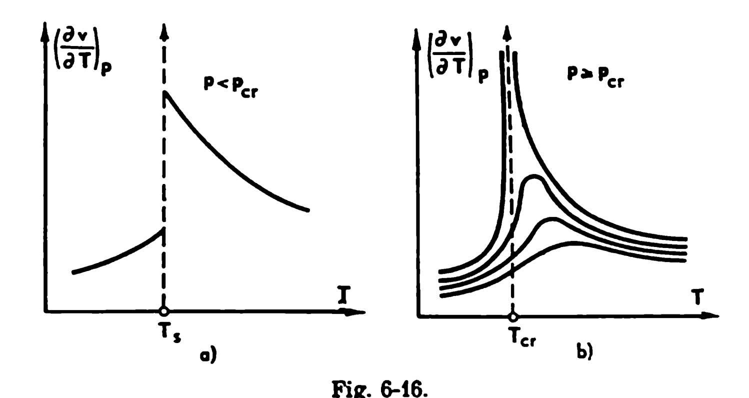


Fig. 6-16.

à mesure qu'on s'approche de la température d'ébullition T_s pour une pression donnée. Au point correspondant à T_s la fonction $(\partial v/\partial T)_p = f(T)$ présente une discontinuité : comme on le voit sur la fig. 6-12, $(\partial v/\partial T)_p$ s'accroît d'un saut jusqu'à une valeur infiniment grande correspondant à la partie isobare-isotherme verticale dans le diagramme *v-T*. Ensuite, elle diminue d'un saut jusqu'à une valeur finie correspondant à la vapeur saturée sèche. Une augmentation ultérieure de la température entraîne une diminution de la valeur de $(\partial v/\partial T)_p$.

La dépendance $(\partial v/\partial T)_p = f(T)$ est traduite, pour des isobares supercritiques, sous la forme de courbes présentant un maximum. A noter que ce maximum est d'autant plus pointu que l'isobare considérée est plus proche de l'isobare critique. D'après la fig. 6-12, au point critique on a :

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^{cr} = \infty. \tag{6-53}$$

Les points de maximum des isobares $(\partial v/\partial T)_p = f(T)$ correspondent aux points d'inflexion des isobares du diagramme *v-T*. En ces points

$$\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p = 0. \tag{6-54}$$

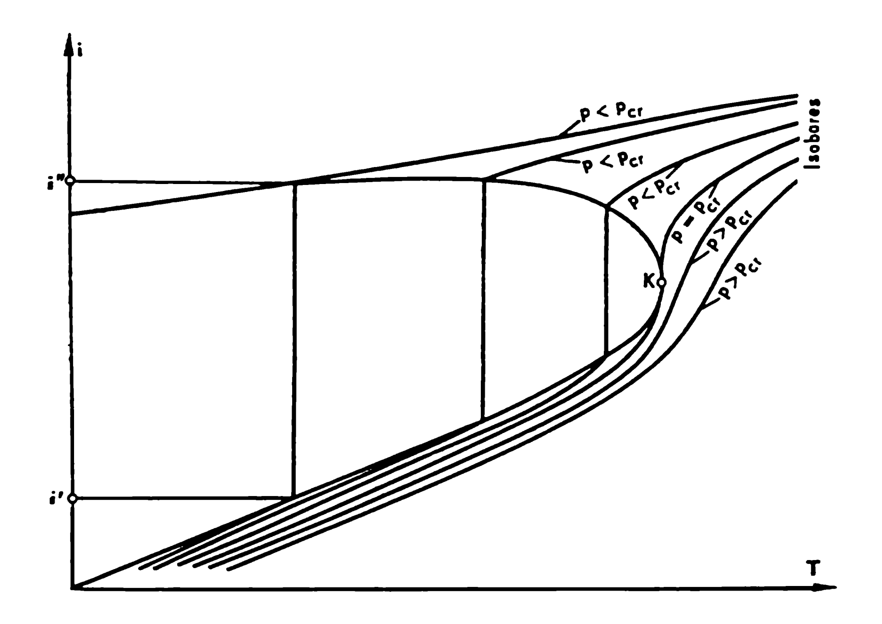


Fig. 6-17.

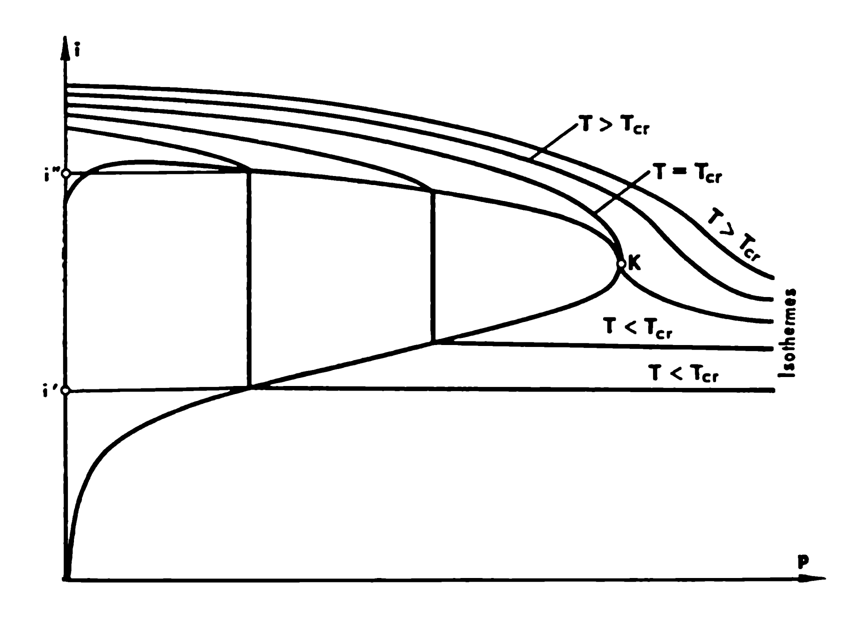


Fig. 6-18.

Il n'est pas difficile de montrer que le domaine des inflexions des isobares supercritiques du diagramme v-T est celui dans lequel le volume spécifique de la substance varie le plus intensément en fonction de la température. Pour les isobares supercritiques ce domaine est, dans une certaine mesure, analogue à la ligne de saturation: lors du passage par la ligne de saturation, v présente un saut pour une température déterminée T_s, tandis que pour les isobares supercritiques ce saut se trouve étalé sur un intervalle de température.

Passons maintenant à l'étude des propriétés calorifiques des gaz réels. La variation de l'enthalpie des gaz réels en fonction de la pression et de la température est illustrée par les fig. 6-17 et 6-18 qui représentent respectivement les diagrammes i-T et i-p (le domaine du liquide est indiqué sur ces diagrammes). Comme il est visible dans ces diagrammes, l'allure des courbes traduisant la variation de l'enthalpie en fonction de p et de T rappelle beaucoup celle des courbes qui représentent le volume spécifique en fonction de p et de T (voir fig. 6-11 et 6-12). Le long des isobares subcritiques, l'enthalpie subit, lors du passage par la ligne de saturation, une variation en forme de saut depuis i' (l'enthalpie du liquide saturé) jusqu'à i'' (l'enthalpie de la vapeur saturée sèche). A cette variation correspond le tronçon vertical de l'isobare (de l'isotherme) compris entre les courbes limites; la longueur de ce tronçon mesure la chaleur de vaporisation $r = i'' - i'$.

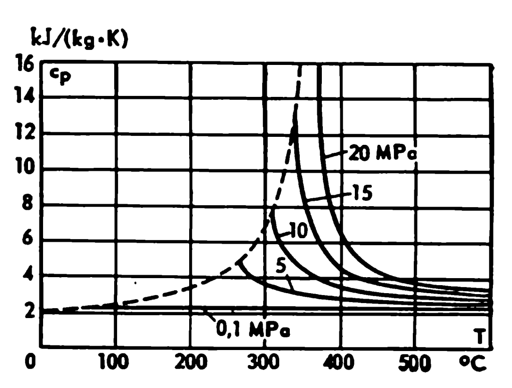


Fig. 6-19.

On remarque sur la fig. 6-17 que la chaleur spécifique $c_p = (\partial i/\partial T)_p$ à l'intérieur du domaine à deux phases a une valeur infiniment grande.

Les isobares et les isothermes supercritiques de l'enthalpie présentent dans ces diagrammes des points d'inflexion. Au point critique, comme le montre la fig. 6-17,

$$\left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_p^{cr} = \infty \tag{6-55}$$

ou

$$c_p^{cr} = \infty. \tag{6-56}$$

Sur la fig. 6-19 sont représentées les courbes de variation de la chaleur spécifique c_p d'un gaz réel (de la vapeur d'eau) en fonction de la température pour des pressions subcritiques (le pointillé est

fait des points qui sur chaque isobare correspondent à la valeur de c_p à la température de saturation). On remarquera sur cette figure que la chaleur spécifique c_p, pour une même température, augmente avec la pression. Lorsque la température croît, au voisinage de la ligne de saturation c_p diminue le long d'une isobare, ensuite, après être passée par son minimum, elle commence à croître. On attribue la valeur élevée de la chaleur spécifique au voisinage de la ligne de saturation à la présence de grosses associations de molécules dans la vapeur surchauffée près de la ligne de saturation.

La fig. 6-20 montre, sur l'exemple de la vapeur d'eau, comment varie la chaleur spécifique c_p des gaz réels en fonction de la tempéra-

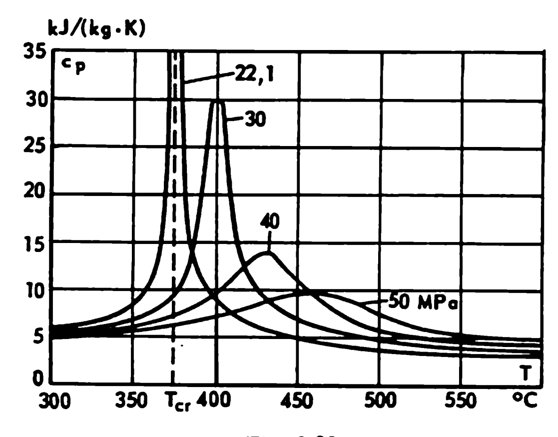


Fig. 6-20.

ture sur des isobares supercritiques. On remarque que chaque isobare de la chaleur spécifique c_p est une courbe comportant un maximum qui est d'autant plus haut et plus pointu que l'isobare considérée est plus proche de l'isobare critique. Le caractère de la variation de c_p en fonction de T sur les isobares supercritiques est analogue à celui de la variation déjà étudiée de $(\partial v/\partial T)_p$ en fonction de la température sur les mêmes isobares. On a dit précédemment qu'entre les grandeurs c_p et $(\partial v/\partial T)_p$ il existait une relation univoque découlant de l'équation (4-55), soit

$$c_p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p.$$

Quelques mots sur le sens physique des crêtes que la chaleur spécifique c_p possède sur les isobares supercritiques. Les maximums des isobares supercritiques de la chaleur c_p ont la même origine que les maximums des isobares $(\partial v/\partial T)_p = f(T)$. L'augmentation de la chaleur spécifique de la substance signifie que celle-ci est le siège de transformations dont la réalisation exige une quantité considérable de chaleur. Les pointes de chaleur spécifique sur les isobares supercritiques des gaz réels se situent dans le domaine des températures pour lesquelles il se produit une intense désintégration des grosses associations

moléculaires en associations plus petites. Pour les pressions subcritiques, cette désintégration se produit essentiellement à l'état de saturation, alors que dans le domaine supercritique, elle se produit d'une manière continue dans un certain intervalle de température; on remarque sur la fig. 6-20 que cet intervalle de température est d'autant plus étendu que la pression est plus grande. La variation intense du volume spécifique, qui est observée, comme il a été déjà dit, dans la même région des isobares supercritiques tient à la même cause, à savoir l'augmentation du volume spécifique des liquides et des gaz due à la désintégration des associations moléculaires.

La chaleur spécifique c_p d'un gaz réel est déterminée soit expérimentalement, soit par le calcul à partir des valeurs connues de l'enthalpie ou des relations entre les paramètres p, v et T de la substance.

Lorsqu'on dispose de données expérimentales relatives à l'enthalpie, la chaleur spécifique c_p peut être calculée à l'aide de la relation

$$c_p = \left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_p .$$

Si l'on connaît une relation entre p, v et T, la chaleur spécifique c_p à la pression p et la température T peut être calculée au moyen de l'expression suivante

$$c_p(p, T) = c_{p_0}(T) + \int_0^p \left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T dp, \tag{6-57}$$

qui, compte tenu de (4-57), peut être écrite sous la forme

$$c_p(p, T) = c_{p_0}(T) - T \int_0^p \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p dp. \tag{6-58}$$

Dans ces formules la grandeur $c_{p_0}(T)$ désigne la chaleur spécifique de la substance lorsque $p \to 0$, c'est-à-dire pour l'état de gaz parfait. Le premier terme du second membre de cette équation représente la partie de la chaleur spécifique d'un gaz réel qui dépend uniquement de la température (c'est-à-dire la chaleur spécifique d'un gaz parfait) et ne varie donc pas avec la pression, alors que le deuxième terme exprime la partie de la chaleur spécifique qui dépend de la pression. Les données relatives aux rapports entre p, v et T permettent de calculer, à l'aide de l'équation (6-58), non pas la valeur absolue de la chaleur spécifique $c_p(p, T)$, mais la différence $[c_p(p,T) - c_{p_0}(T)]$.

Le lecteur se rappelle qu'on a montré au chap. 2 que les chaleurs spécifiques c_p et c_v, l'enthalpie i et l'énergie interne u des gaz parfaits ne dépendaient que de la température. Convenons d'affecter à l'avenir les grandeurs i, u et c_p de la substance se trouvant à l'état de gaz parfait (réalisable seulement pour $p \to 0$), de l'indice 0 (densité nulle) et la grandeur c_v à l'état de gaz parfait de l'indice ∞ (volume spécifique infiniment grand). Les méthodes modernes de la statisti-

que quantique permettent de calculer avec une haute précision les valeurs de c_{p_0} et c_{v_∞}* si l'on possède des données sur la structure des molécules de la substance considérée.

L'enthalpie d'un gaz réel peut être déterminée soit par l'expérience, soit par le calcul à partir des valeurs connues de c_p, soit enfin moyennant des relations connues entre p, v et T. Si, pour l'isobare qui nous intéresse, on connaît la valeur de l'enthalpie à la température T_0 et que l'on dispose des données relatives à la chaleur spécifique c_p sur cette isobare, on peut calculer l'enthalpie à la température T en utilisant une équation analogue à l'équation (6-28):

$$i(p, T) = i(p, T_0) + \int_{T_0}^{T} c_p \, dT.$$

Notamment, si l'on connaît pour la pression considérée la valeur de l'enthalpie i'' de la vapeur sur la ligne de saturation, alors

$$i(p, T) = i''(T_s) + \int_{T_s}^{T} c_p \, dT. \tag{6-61}$$

Lorsqu'on dispose des donneés sur les rapports entre p, v et T, l'enthalpie peut être calculée à l'aide de la relation

$$i(p, T) = i_0(T) + \int_{0}^{p} \left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T dp, \tag{6-62}$$

qui, compte tenu de (4-31), peut être mise sous la forme

$$i(p, T) = i_0(T) + \int_{0}^{p} \left[v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right] dp. \tag{6-63}$$

En procédant de la même façon, on peut obtenir sans difficulté des relations analogues pour la chaleur spécifique c_v et l'énergie

---

* Et, par conséquent, les valeurs de i_0 et u_0, puisque:

$$i_0(T) = i_0(T_0) + \int_{T_0}^{T} c_{p_0} \, dT; \tag{6-59}$$

$$u_0(T) = u_0(T_0) + \int_{T_0}^{T} c_{v_\infty} \, dT. \tag{6-60}$$

interne u:

$$c_v(v,\ T) = c_{v_\infty}(T) + T\int_\infty^v \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v dv; \qquad (6\text{-}64)$$

$$u(v,\ T) = u(v,\ T_0) + \int_{T_0}^{T} c_v\, dT \qquad (6\text{-}65)$$

et

$$u(v,\ T) = u_0(T) + \int_\infty^v \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p\right] dv. \qquad (6\text{-}66)$$

La chaleur spécifique c_v, dont la détermination expérimentale pose des problèmes délicats, peut être calculée, elle aussi, d'après des valeurs connues de la chaleur spécifique c_p à l'aide de l'équation (4-52). Quant à l'énergie interne, elle peut être déterminée à partir d'une valeur connue de l'enthalpie au moyen de l'équation (2-47a).

Les dérivées des grandeurs thermodynamiques et leurs intégrales figurant dans les équations (6-63) à (6-66) peuvent être calculées soit par des méthodes numériques directement à partir des données expérimentales relatives à p, v et T, soit à l'aide de l'équation d'état du gaz réel.

Un problème d'une importance évidente est celui qui consiste à établir une équation d'état décrivant d'une façon adéquate les propriétés thermodynamiques des gaz réels. Une équation d'état ne peut être considérée comme satisfaisante que dans le cas où non seulement elle décrit avec une précision suffisante les relations existant entre les paramètres p, v et T d'un gaz réel, mais permet aussi de calculer, à l'aide d'équations différentielles de la thermodynamique, avec une précision suffisante les grandeurs calorifiques telles que l'enthalpie et les chaleurs spécifiques c_p et c_v du gaz réel considéré.

D'innombrables tentatives ont été entreprises en vue de justifier théoriquement une équation d'état qui soit applicable à un domaine suffisamment vaste d'états des gaz réels. Un grand pas dans cette direction a été fait entre 1937 et 1946 dans les travaux du physicien américain D. Mayer et du mathématicien soviétique N. Bogolioubov. Mayer et Bogolioubov ont démontré à l'aide de méthodes de physique statistique que l'équation d'état des gaz réels sous sa forme la plus générale s'écrit:

$$pv = RT\left(1 - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{k}{k+1}\frac{\beta_k}{v^k}\right), \qquad (6\text{-}67)$$

où β_k sont des coefficients (appelés coefficients viriels) qui ne dépendent que de la température. L'expression entre les parenthèses du second membre de l'équation de Mayer-Bogolioubov est une série en-

tière en $1/v$. Il est évident que, plus le volume spécifique v du gaz est élevé, moins il faudra prendre de termes de la série pour obtenir un résultat suffisamment précis. De l'équation (6-67) il découle que pour $v \to \infty$ tous les termes de la série entière s'annulent et cette équation s'écrit alors:

$$pv = RT,$$

c'est-à-dire, comme il fallait s'y attendre, dans le domaine de faibles densités, l'équation de Mayer-Bogolioubov se transforme en équation de Clapeyron. Les coefficients viriels β_k ne peuvent pas être calculés par des méthodes purement théoriques, ils doivent être déterminés à partir des données expérimentales.

Cependant une telle détermination expérimentale s'avère si délicate qu'il est raisonnable d'emprunter une autre voie, notamment d'obtenir l'équation d'état sous forme d'une formule d'interpolation décrivant les données expérimentales.

A présent, il existe beaucoup d'équations d'état de ce type établies pour diverses substances dans divers domaines d'état (y compris pour l'état liquide). Toutes ces équations sont empiriques ou semi-empiriques. D'une façon générale, les équations de ce type sont des séries entières, le plus souvent de la forme $v = f(p, T)$, dans lesquelles les coefficients numériques des termes des séries sont déterminés par l'expérience.

L'écart que les propriétés des gaz réels présentent aux lois des gaz parfaits est le mieux mis en évidence si les données relatives aux liens existant entre les paramètres p, v et T des gaz sont représentées dans un diagramme $pv = f(p)$ (voir fig. 6-21). Dans ce diagramme, les lignes en traits pleins sont les isothermes et la surface hachurée correspond au domaine à deux phases.

De l'équation de Clapeyron il découle que les isothermes d'un gaz parfait dans le diagramme pv-p sont des droites horizontales.

Pour analyser ce diagramme, il est commode de prendre l'équation d'état des gaz réels sous la forme virielle, c'est-à-dire sous forme d'une série virielle

$$pv = A + Bp + Cp^2 + Dp^3 + \dots, \tag{6-68}$$

dans laquelle A, B, C, D, etc., sont des coefficients viriels qui dépendent uniquement de la température. Le premier coefficient viriel A est égal à RT.

De l'équation (6-68) il résulte que dans le diagramme pv-p l'axe d'ordonnées correspond à l'état de gaz parfait: pour $p = 0$ l'équation (6-68) se transforme en équation de Clapeyron et, par conséquent, les points d'intersection des isothermes avec l'ordonnée correspondent, dans le diagramme considéré, aux valeurs de RT pour chacune des isothermes. Ensuite, de l'équation (6-68) il découle que

$$\left(\frac{\partial pv}{\partial p}\right)_{T,\, p=0} = B \tag{6-69}$$

Donc, dans le système de coordonnées considéré, la pente de l'isotherme d'un gaz réel au point où celle-ci coupe l'axe d'ordonnées ($p = 0$), donne la valeur du deuxième coefficient viriel.

On voit dans le diagramme pv-p (fig. 6-21) que les isothermes correspondant aux températures $T < T_B$ présentent un minimum. Au point de minimum :

$$\left(\frac{\partial pv}{\partial p}\right)_T = 0. \qquad (6\text{-}70)$$

Rappelons que cette relation est toujours valable pour un gaz parfait (les isothermes horizontales dans le diagramme pv-p). Le lieu géométrique des points de minimum des isothermes dans le diagramme pv-p est une courbe appelée *courbe de Boyle*; sur la fig. 6-21 cette courbe est tracée en pointillé.

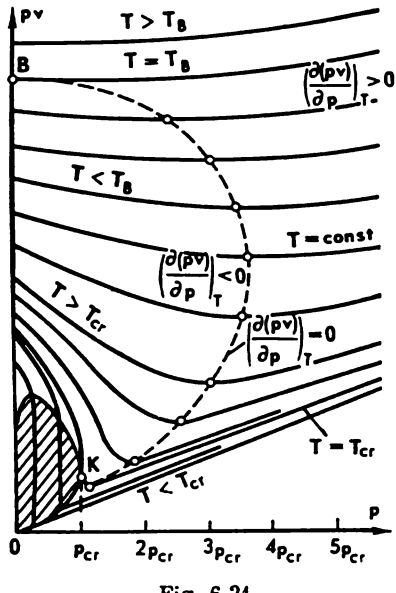


Fig. 6-21.

L'isotherme $T = T_B$ est caractérisée par le fait que son point de minimum, comme le montre la fig. 6-21, se confond avec l'axe d'ordonnées (point B). Autrement dit, sur cette isotherme

$$\left(\frac{\partial pv}{\partial p}\right)_{T,\, p=0} = 0.$$

Cela signifie que le deuxième coefficient viriel (B) s'annule lorsque $T = T_B$. Pour $T < T_B$ le deuxième coefficient viriel est négatif et pour $T > T_B$, il est positif. La température T_B qui annule le deuxième coefficient viriel d'un gaz porte le nom de température de Boyle et le point B, celui de point de Boyle. L'expérience montre que la température de Boyle peut être évaluée approximativement pour de nombreuses substances à l'aide de la relation empirique suivante :

$$T_B/T_{cr} \approx 2{,}75.$$

On remarque sur le diagramme pv-p que la portion initiale de l'isotherme $T = T_B$, qui correspond à des pressions relativement peu élevées, est assez proche d'une droite horizontale. Cette circonstance est très intéressante ; elle signifie que pour $T = T_B$ les propriétés des gaz réels sont proches de celles des gaz parfaits.

Voyons maintenant comment décrire les propriétés thermodynamiques des gaz réels à l'aide de la méthode de similitude thermodynamique.

On a montré au paragraphe précédent que l'équation réduite de Van der Waals ne comportait aucune constante dépendant de la nature de la substance. Il en découle une loi dite loi des états correspondants: si deux substances qui suivent l'équation réduite de Van der Waals ou une autre équation d'état sous la forme sans dimension, sont telles que deux de leurs trois paramètres d'état réduits (π, τ ou ω) prennent la même valeur, alors le troisième paramètre sera le même pour ces substances. Les états de deux substances caractérisés par les mêmes valeurs des paramètres réduits π, τ et ω sont appelés états correspondants. Il est facile de montrer que la loi des états correspondants est applicable non seulement aux relations existant entre p, v et T, mais peut être également étendue aux grandeurs calorifiques (à l'exception des grandeurs caractérisant l'état des gaz parfaits).

Les substances qui obéissent à la loi des états correspondants sont appelées substances thermodynamiquement semblables.

L'emploi possible de la méthode de similitude thermodynamique semble être attrayant. En effet, si deux substances sont thermodynamiquement semblables et qu'on dispose de données relatives aux propriétés thermodynamiques de l'une d'elles, il n'est pas besoin de procéder à une étude expérimentale détaillée des propriétés de l'autre, il suffit d'en déterminer seulement les paramètres critiques. C'est ainsi, par exemple, qu'après avoir calculé les valeurs de π et τ correspondant aux valeurs de p et T de la deuxième substance et déterminé pour ces π et τ la valeur de ω à partir des données concernant la première substance, il est aisé, connaissant une valeur de v_{cr} de la deuxième substance, de trouver la valeur de $v = \omega v_{cr}$ de cette substance pour l'état de p et T qui nous intéresse.

Malheureusement, le problème de similitude thermodynamique n'est pas aussi simple qu'il peut le paraître à première vue. Et ce pour la cause suivante. Les mathématiques nous enseignent qu'on peut mettre sous forme adimensionnelle seulement les systèmes d'équations dont le nombre de constantes n'est pas supérieur au nombre d'équations indépendantes qui décrivent les propriétés de la surface considérée. Relativement à une surface d'état thermodynamique, ces équations indépendantes sont: l'équation d'état et deux équations (6-34) et (6-35) exprimant les conditions au point critique, soit trois équations en tout. Dans le cas de l'équation de Van der Waals le nombre de constantes (elles sont trois a, b et R) est égal au nombre de ces équations; rappelons que dans l'équation de Van der Waals les constantes a et b ont été déterminées moyennant précisément les conditions au point critique (6-34) et (6-35). Quant aux gaz réels, leur équation d'état, à savoir l'équation de Mayer-Bogolioubov, contient des constantes dont le nombre est de beaucoup supérieur à trois. Il en découle que l'équation d'état pour les gaz réels ne peut pas, dans le cas général, être mise sous forme adimensionnelle. Aussi, la loi des états correspondants qui n'est vérifiée de façon absolue que pour les substances décrites par les équations d'état réduites n'est-elle pas applicable aux substances réelles (cela signifie strictement parlant que *les substances thermodynamiquement semblables n'existent pas*).

L'expérience montre toutefois que la loi des états correspondants est approximativement vraie pour certaines substances réelles qui ne suivent pas les équations d'état réduites.

Pour pouvoir appliquer la loi des états correspondants aux substances réelles, on utilise une méthode de calcul dite méthode des données généralisées, dont le principe peut être résumé comme suit. On a établi que la loi des états correspondants était vérifiée pour les substances réelles avec une précision d'autant plus grande que les propriétés physico-chimiques de ces substances étaient proches les unes des autres. On peut trouver toute une série de critères déterminant le degré de similitude desdites propriétés. En qualité de tels critères on choisit généralement une composition chimique plus ou moins identique de la substance (par exemple, hydrocarbures, halogènes, gaz inertes, etc.), les valeurs voisines des coefficients critiques ($z_{cr} = p_{cr}v_{cr}/RT_{cr}$) et autres.

Les substances réelles peuvent être réunies en plusieurs groupes d'après la constance d'un critère de similitude, de z_{cr} par exemple.

Les quantités $\omega = f(\pi, \tau)$ sont calculées pour chacun de ces groupes de substances, en faisant la moyenne (ou, comme on dit, par généralisation) des valeurs réelles de π, ω et τ relatives aux substances du groupe pour lesquelles on dispose de telles données. S'agissant de substances pour lesquelles ces données nous manquent, on peut calculer facilement ω, pour des valeurs données de π et τ, à partir des données généralisées obtenues pour ce groupe *.

Rappelons une fois de plus que la méthode qui vient d'être décrite n'est qu'approximative. Elle est commode pour effectuer des calculs d'évaluation lorsqu'on ne dispose pas de données expérimentales sur les propriétés thermodynamiques des substances considérées.

Propriétés thermodynamiques de la vapeur d'eau. Dans les installations énergétiques thermiques modernes, la vapeur d'eau constitue le principal fluide moteur. En outre, elle est utilisée dans de nombreux processus technologiques. Aussi, l'étude des propriétés thermodynamiques de l'eau et de la vapeur d'eau revêt-elle une grande importance. Les données relatives aux propriétés de l'eau et de la vapeur d'eau, destinées à être utilisées dans la pratique et pour divers calculs, sont généralement groupées sur des tables détaillées des propriétés thermodynamiques. D'une façon générale, ces tables sont calculées d'après les équations d'état dont les coefficients numériques sont déterminés à partir des données expérimentales. Pour certains domaines, particulièrement difficiles à décrire à l'aide des équations d'état (et particulièrement, pour le domaine voisin de l'état critique et le domaine au voisinage de la courbe de saturation), les tables sont souvent calculées directement d'après les données expérimentales par des méthodes graphiques ou numériques. Ces dernières années, les chercheurs s'attachent surtout à obtenir des équations d'état qui se prêtent aux calculs sur ordinateurs.

Les tables des propriétés thermodynamiques de l'eau et de la vapeur d'eau les plus répandues en U.R.S.S. sont celles qui ont été élaborées sous la direction de M. Vukalovitch.

6-5. Propriétés thermodynamiques des substances sur les courbes de changement de phase. Systèmes à deux phases

Passons à l'étude des lois principales qui régissent les modifications des propriétés thermodynamiques des substances sur la courbe de saturation. Ce faisant, nous allons considérer essentiellement la courbe de changement de phase « liquide-vapeur », néanmoins toutes les relations que nous obtiendrons seront également valables pour les autres changements de phase.

On a déjà dit que les lignes reliant dans les diagrammes d'état les points figurant le début et la fin d'un changement de phase s'appelaient courbes limites. Le domaine compris dans le diagramme d'état entre les courbes limites porte le nom de domaine à deux phases. A l'intérieur de ce domaine la substance se trouve sous forme d'un mélange constitué de deux phases en présence (le liquide et sa vapeur, par exemple) ; un tel mélange se nomme mélange à deux phases.

---

* Pour éviter tout malentendu, il convient de souligner que la valeur de ω est dans ce cas déterminée à partir des valeurs données de π et τ non pas à l'aide de l'équation réduite de Van der Waals, mais en partant des relations généralisées entre π, ω et τ pour le groupe de substances considéré ; ces relations peuvent être illustrées par un graphe de la forme $\omega = f(\pi, \tau)$ ou par un tableau.

La courbe limite qui sépare le domaine à deux phases et le domaine du gaz (domaine de la vapeur surchauffée) s'appelle courbe limite supérieure, et celle qui sépare le domaine à deux phases et le domaine du liquide, courbe limite inférieure.

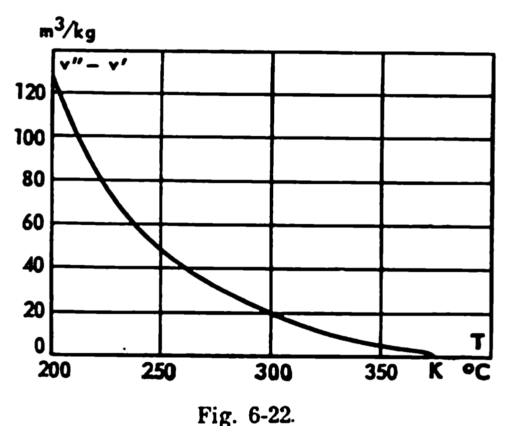


Fig. 6-22.

Les valeurs prises par les grandeurs thermodynamiques sur les courbes limites sont des fonctions d'une seule variable : ainsi la valeur du volume spécifique v' d'un liquide bouillant est déterminée univoquement par la valeur de la température ou de la pression de saturation.

La fig. 6-22 représente la variation en fonction de la température de la différence des volumes spécifiques ($v'' - v'$) de deux phases en présence, à savoir de l'eau et de la vapeur d'eau, et la fig. 6-23 la variation de la chaleur de vaporisation avec la température. On remarque sur ces figures que les quantités $r = f(T)$ et $(v'' - v') = f(T)$ décroissent de façon monotone lorsque la température s'élève et s'annulent au point critique. Les variations de ces grandeurs en fonction de la température présentent une allure analogue pour d'autres substances.

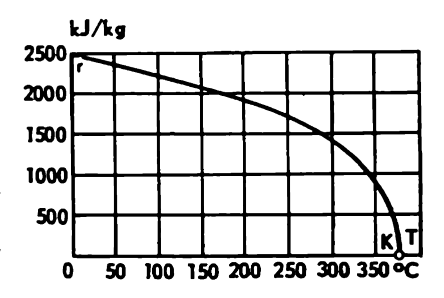


Fig. 6-23.

Comme le montrent les données expérimentales, pour toutes les substances les courbes $r = f(T)$ et $(v'' - v') = f(T)$ admettent au point critique une tangente verticale et puisque dr/dT et $d(v'' - v')/dT$ sont négatives (voir fig. 6-22 et 6-23), il en résulte que

$$\left(\frac{dr}{dT}\right)_{cr} = -\infty \tag{6-71}$$

et

$$\left[\frac{d(v'' - v')}{dT}\right]_{cr} = -\infty . \tag{6-72}$$

Signalons ici quelques relations empiriques qui s'avèrent dans certains cas bien utiles dans les évaluations numériques.

Les physiciens français L. Cailletet et E. Mathias ont établi que la demi-somme des densités $\rho_{moy} = (\rho' + \rho'')/2$ sur les courbes limites varie linéairement en fonction de la température. Autrement dit, la ligne $(\rho' + \rho'')/2$ est une droite

dans le système de coordonnées $\rho = f(T)$ (voir, par exemple, la fig. 6-24 construite pour le gaz carbonique à partir des données expérimentales). Cette dépendance (appelée généralement règle du diamètre rectiligne de Cailletet-Mathias) est purement empirique.

La règle du diamètre rectiligne permet de calculer par exemple les valeurs de $v''(T)$ pour toutes les températures pour lesquelles on connaît v' ; à cet effet, il suffit de connaître les valeurs de v'' seulement en deux points.

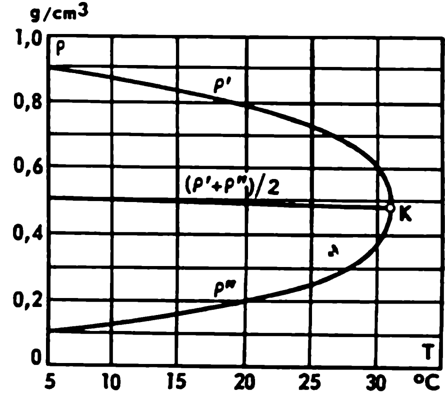


Fig. 6-24.

Si la course directe du diamètre rectiligne est connue à partir des valeurs de v' et v'' pour des températures éloignées du point critique et qu'on connaisse la température critique, la règle du diamètre rectiligne peut être utilisée pour déterminer le volume spécifique de la substance au point critique v_{cr}*. Pour cela, il faut tracer dans le diagramme ρ-T la droite du diamètre rectiligne jusqu'à son intersection avec la verticale $T_{cr} = \text{const}$; l'ordonnée du point d'intersection sera $\rho_{cr} = 1/v_{cr}$. Toutefois, il convient de souligner que cette méthode de détermination de v_{cr} ne peut pas assurer une haute précision, comme le montre une analyse détaillée, étant donné que pour de nombreuses substances la fonction $(\rho' + \rho'')/2 = f(T)$ n'est plus linéaire au voisinage du point critique et son graphe s'incurve.

Pour évaluer la chaleur de vaporisation r à la pression atmosphérique normale (760 mm Hg = 101,325 kPa = 1,033 kgf/cm²), on peut se servir d'une relation empirique connue sous le nom de loi ou *règle de Trouton*. En vertu de cette règle

$$\Theta = \frac{\mu r}{T_n} = 84 \text{ à } 92, \tag{6-73}$$

où μr est la chaleur de vaporisation molaire à la pression normale (en kJ/kmole) et T_n la température d'ébullition du liquide à cette pression (en K), ou

$$\Theta = 20 \text{ à } 22. \tag{6-73a}$$

si μr est exprimé en kcal/kmole. Pour de nombreuses substances, la chaleur de vaporisation s'écarte fortement de la règle de Trouton. C'est ainsi que pour l'eau par exemple $\Theta = 109$ kJ/(kmole·K). La concordance est meilleure pour les substances faiblement associées.

D'une manière analogue, pour déterminer les chaleurs de fusion molaires des corps solides on peut utiliser les relations empiriques suivantes:

pour les corps simples:

$$\frac{\mu\lambda}{T_{fus}} = 8 \text{ à } 13 \text{ kJ/(kmole·K)} = 2 \text{ à } 3 \text{ kcal/(kmole·K)}; \tag{6-74}$$

pour les composés minéraux:

$$\frac{\mu\lambda}{T_{fus}} = 21 \text{ à } 29 \text{ kJ/(kmole·K)} = 5 \text{ à } 7 \text{ kcal/(kmole·K)}; \tag{6-75}$$

---

* La détermination expérimentale du volume spécifique critique v_{cr} est beaucoup plus difficile que celle de la température critique T_{cr}.

pour les composés organiques:

$$\frac{\mu\lambda}{T_{fus}}=42 \text{ à } 67 \text{ kJ(kmole·K)}=10 \text{ à } 16 \text{ kcal/(kmole·K)}. \qquad (6\text{-}76)$$

Du diagramme v-T de la fig. 6-25, il ressort que la substance passe, au cours du changement de phase, par toute une série d'états se trouvant sur la portion d'isobare (d'isotherme) comprise entre les courbes limites (la portion *1-2*). Pour s'en assurer, il convient d'examiner la fig. 6-26 illustrant le changement de phase « liquide-vapeur ». Le liquide se trouvant dans un cylindre fermé par un piston à déplacement libre reçoit d'une façon continue de la chaleur depuis une source extérieure. Comme le montre la fig. 6-26, la substance se trouve dans le cylindre sous une pression extérieure constante. Cela signifie que le changement de phase se produira dans le cylindre suivant une isobare qui se confond dans le cas considéré avec l'isotherme. La fig. 6-26,*a* représente l'état du système à l'instant où le liquide est déjà réchauffé jusqu'à la température d'ébullition à la pression donnée, mais avant que le processus de vaporisation commence; il est évident qu'à cet état correspond le point *1* dans le diagramme v-T (voir fig. 6-25). Un apport ultérieur de chaleur à ce système entraînera la vaporisation du liquide. Puisque le volume spécifique (v'') de la vapeur est beaucoup plus grand que le volume spécifique (v') du liquide, la vaporisation fera monter le piston du cylindre. Etant donné qu'au cours de la vaporisation la masse de substance (G) contenue dans le cylindre reste inchangée, alors que le volume (V) qu'elle occupe augmente au fur et à mesure de la vaporisation, il s'ensuit que le volume spécifique de la substance dans le cylindre $v = V/G$ croît le long de l'isobare, de plus la quantité de liquide diminue et celle de vapeur augmente. L'état du système correspondant au domaine à deux phases est schématisé par la fig. 6-26,*b*.

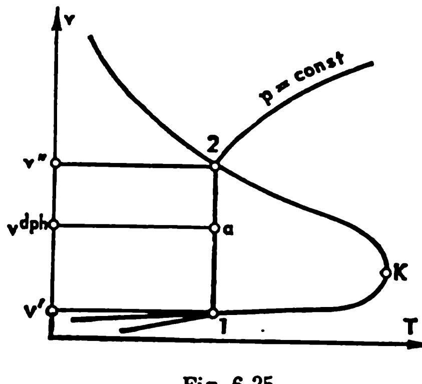


Fig. 6-25.

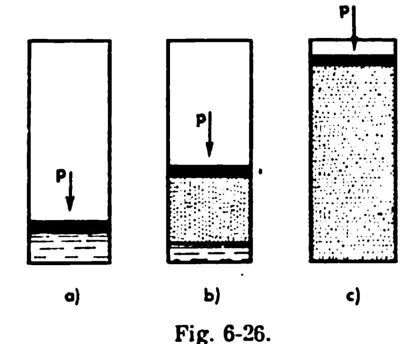


Fig. 6-26.

Dans cet état, le système est un mélange à deux phases constitué de G_{liq} kg de liquide saturé (de volume spécifique v') et de G_{vap} kg de vapeur saturée (de volume spécifique v''). La masse totale de la substance dans le cylindre reste constante et égale à :

$$G = G_{liq} + G_{vap} = \text{const.} \tag{6-77}$$

Le volume spécifique du mélange à deux phases v^{dph} est supérieur au volume spécifique du liquide bouillant et inférieur à celui de la vapeur saturée :

$$v' \leqslant v^{dph} \leqslant v''.$$

Dès que le liquide se sera complètement vaporisé, l'état de la substance dans le cylindre (fig. 6-26,*c*) correspondra au point *2* dans le diagramme v-T (voir fig. 6-25).

Un apport ultérieur de chaleur entraînera une surchauffe de la vapeur.

On a convenu d'adopter la terminologie suivante : le mélange à deux phases « liquide-vapeur » s'appelle vapeur humide *; la vapeur saturée sans liquide est dite vapeur saturée sèche. Donc, la vapeur humide est un mélange de liquide saturé et de vapeur saturée sèche. La vapeur dont la température est supérieure à celle de saturation pour une pression donnée se nomme vapeur surchauffée.

Il est évident que pour définir univoquement l'état d'un système à deux phases il est indispensable de connaître le rapport existant entre la masse du liquide et celle de sa vapeur. On appelle *titre x* d'un mélange à deux phases le rapport de la masse de la vapeur saturée sèche G_{vap}, contenue dans le mélange, à la masse totale G du mélange :

$$x = \frac{G_{vap}}{G}, \tag{6-78}$$

ou bien

$$x = \frac{G_{vap}}{G_{liq} + G_{vap}}. \tag{6-78a}$$

Il en découle que la teneur en liquide du mélange a pour expression

$$1 - x = \frac{G_{liq}}{G_{vap} + G_{liq}}. \tag{6-78b}$$

La quantité $(1 - x)$ se nomme *degré d'humidité* du mélange à deux phases.

---

* Strictement parlant, la vapeur humide est un mélange à deux phases contenant de la vapeur et des gouttelettes de liquide en suspension. Pourtant, on convient d'étendre bien souvent ce terme aux systèmes à deux phases dans lesquels la vapeur saturée se trouve au-dessus du niveau du liquide (comme il est représenté à la fig. 6-26, *b*).

L'état $x = 1$ correspond à la vapeur saturée sèche (la courbe limite supérieure) et $x = 0$ au liquide saturé (la courbe limite inférieure).

Puisque, comme il a été dit plus haut, le volume, l'enthalpie, l'énergie interne et l'entropie sont des grandeurs extensives et donc jouissent de la propriété d'additivité, les valeurs spécifiques de ces grandeurs dans le domaine à deux phases sont régies par les relations suivantes

$$v^{\text{dph}} = v' (1 - x) + v'' x ; \tag{6-79}$$

$$i^{\text{dph}} = i' (1 - x) + i'' x ; \tag{6-80}$$

$$u^{\text{dph}} = u' (1 - x) + u'' x ; \tag{6-81}$$

$$s^{\text{dph}} = s' (1 - x) + s'' x . \tag{6-82}$$

La température (ou la pression de saturation qui lui est univoquement liée) et le titre définissent l'état d'un système à deux phases. Cependant, pour définir l'état de chacune des phases il suffit de connaître seulement la température (la pression). Tous les autres paramètres thermiques et toutes les fonctions calorifiques seront déterminés univoquement pour les deux phases en présence. Aussi, au point de vue de la règle des phases, le système ne possède dans le cas considéré qu'un degré de liberté (on dit que le système est monovariant).

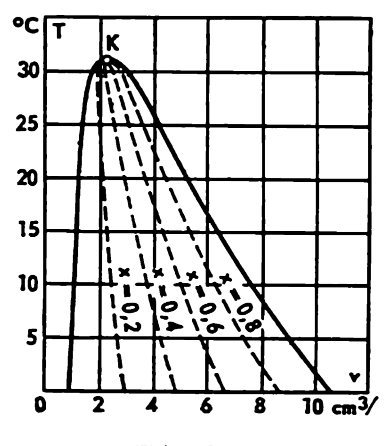


Fig. 6-27.

Des équations (6-79) à (6-82) il découle que le titre x peut être également exprimé de la manière suivante :

$$x = \frac{v^{\text{dph}} - v'}{v'' - v'} = \frac{i^{\text{dph}} - i'}{i'' - i'} = \frac{u^{\text{dph}} - u'}{u'' - u'} = \frac{s^{\text{dph}} - s'}{s'' - s'} . \tag{6-83}$$

Cette relation permet notamment de déterminer l'allure des courbes de titre constant x dans n'importe quel diagramme d'état. Sur la fig. 6-27 sont représentées, à titre d'exemple, les courbes $x =$ const dans un domaine à deux phases dans le diagramme v-T pour le gaz carbonique. Dans ce diagramme sont tracées les courbes correspondant à $x = 0{,}2$; $x = 0{,}4$; $x = 0{,}6$; $x = 0{,}8$; mais il est évident que les courbes de titre constant peuvent être construites pour n'importe quelles valeurs de l'intervalle $0 \leqslant x \leqslant 1$. De ce qui précède il résulte que la courbe $x = 1$ coïncide avec la courbe limite supérieure et la courbe $x = 0$ avec la courbe limite inférieure. Toutes les courbes $x =$ const se confondent au point critique. La

présence de courbes de titre constant dans les diagrammes d'état facilite les divers calculs effectués à l'aide de ces diagrammes.

En parlant des propriétés d'un mélange à deux phases il convient de remarquer que dans un domaine à deux phases

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T^{\text{dph}} = 0; \tag{6-84}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p^{\text{dph}} = 0 \tag{6-85}$$

et

$$c_p^{\text{dph}} = \infty. \tag{6-86}$$

Ces relations dont l'exactitude est vérifiée directement à l'aide des diagrammes *p-v*, *v-T* et *i-T* (voir fig. 6-11, 6-12 et 6-17) peuvent être également déduites des équations (6-79) et (6-80).

Considérons maintenant certains traits caractéristiques des grandeurs thermodynamiques sur les deux courbes limites.

Des données expérimentales d'une grande précision montrent que les isobares du diagramme *v-T*, les isothermes du diagramme

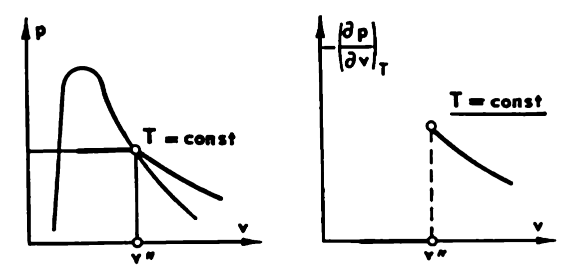


Fig. 6-28.

p-v et les isochores du diagramme *p-T* présentent un point anguleux au passage par la courbe limite. Ceci ressort nettement des diagrammes d'état représentés sur les fig. 6-11, 6-12 et 6-13. Il en résulte qu'une dérivée $(\partial p/\partial v)_T^s$, par exemple, possède une valeur différente au point d'intersection de l'isotherme avec la courbe limite suivant qu'on s'approche de ce point du côté du domaine à une phase ou du côté du domaine à deux phases (fig. 6-28). Dans le premier cas, cette dérivée a une valeur finie, comme le montre la figure 6-28, alors que dans le deuxième elle est nulle en vertu de l'équation (6-84). La fig. 6-29 représente le point anguleux de l'isochore dans le diagramme *p-T*, lorsqu'elle passe par la courbe limite et diverses valeurs de la dérivée $(\partial p/\partial T)_v^s$ selon le côté par lequel on s'approche de la courbe limite. On observe une situation analogue dans les autres diagrammes d'état. Autrement dit, au passage par la courbe

limite, les dérivées des grandeurs thermiques $(\partial T/\partial v)_p$, $(\partial p/\partial v)_T$, $(\partial p/\partial T)_v$ ainsi que certaines autres grandeurs thermodynamiques présentent une discontinuité.

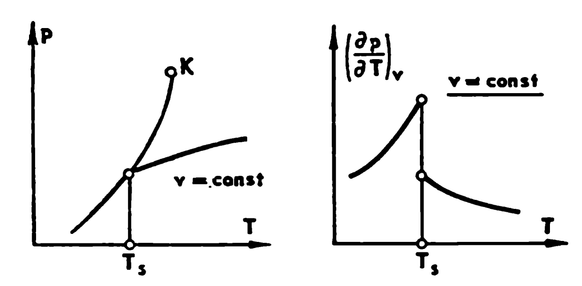


Fig. 6-29.

On remarquera que l'isobare du diagramme i-T de la fig. 6-17 présente également un point anguleux sur la courbe limite et donc la dérivée $(\partial i/\partial T)_p$, c'est-à-dire la chaleur spécifique c_p, subit un saut lors du passage par la courbe limite.

6-6. Propriétés des substances au point critique

Par définition (par. 6-3), le point critique est un point de la courbe de saturation en lequel disparaît la différence entre les phases liquide et gazeuse.

Nous avons déjà vu qu'au point critique étaient vérifiées les relations suivantes:

$$v'' = v' = v_{cr};$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T^{cr} = 0$$

et

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T^{cr} = 0.$$

Elles montrent que l'isotherme critique admet, au point critique, une tangente horizontale et un point d'inflexion dans le diagramme p-v;

$$c_p^{cr} = \infty, \qquad (6\text{-}55a)$$

i.e. au point critique (comme d'ailleurs en n'importe quel point à l'intérieur du domaine à deux phases) la chaleur spécifique c_p est infinie.

Enfin, nous avons établi au par. 6-5 que

$$\left(\frac{dr}{dT}\right)_{cr} = -\infty;$$

$$\left[\frac{d(v'' - v')}{dT}\right]_{cr} = -\infty.$$

La discussion des diagrammes d'état permet de tirer d'autres conclusions sur la valeur des grandeurs thermodynamiques au point critique. L'examen de l'isobare critique dans le diagramme v-T (voir fig. 6-12) permet de conclure qu'au point critique sont vérifiées les relations suivantes:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p^{cr} = 0 \tag{6-87}$$

et

$$\left(\frac{\partial^2 T}{\partial v^2}\right)_p^{cr} = 0. \tag{6-88}$$

De la relation (6-55a) il résulte que

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p^{cr} = 0. \tag{6-89}$$

On voit sur le diagramme v-T (voir fig. 6-12) qu'au point critique la dérivée totale dv_s/dT du volume spécifique par rapport à la température prend une valeur infiniment grande sur la courbe de saturation. Ceci étant, il est évident que

$$\lim_{T_s \to T_{cr}} \frac{dv'}{dT} = \infty; \tag{6-90}$$

$$\lim_{T_s \to T_{cr}} \frac{dv''}{dT} = -\infty. \tag{6-91}$$

En analysant l'allure de la courbe limite dans le diagramme v-T au voisinage du point critique, il convient de mentionner une règle dite *règle de la parabole* établie par E. Mathias. D'après cette règle empirique, au voisinage du point critique, sur les courbes limites gauche et droite le volume spécifique v_s obéit à la loi suivante:

$$v_s - v_{cr} = D\sqrt{T_{cr} - T}, \tag{6-92}$$

où D est une constante. Ainsi, en vertu de cette règle, dans le diagramme v-T la courbe limite affecte la forme d'une parabole symétrique au voisinage du point critique. Cette règle empirique s'avère utile pour extrapoler jusqu'à la température critique les données relatives aux rapports entre v_s et T_s obtenues pour des températures plus basses, à l'aide de la règle du diamètre rectiligne considérée plus haut.

Une analyse détaillée montre qu'au point critique est valable la relation suivante:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{cr} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v_{cr}}^{s}. \tag{6-93}$$

Cette équation connue sous le nom d'équation de Planck-Gibbs montre qu'au point critique la courbe de saturation se conjugue d'une façon continue avec l'isochore critique v_{cr} = const (voir, par exemple, le diagramme *p-T* pour l'eau représenté sur la fig. 6-30).

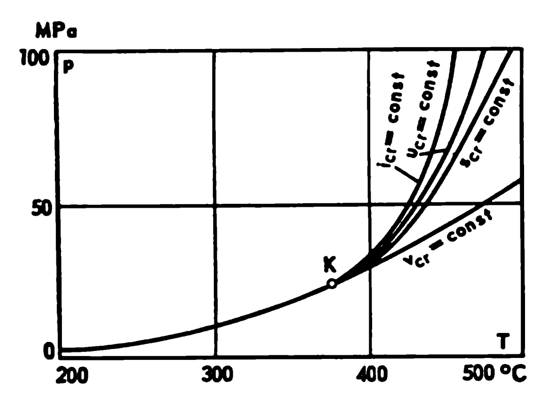


Fig. 6-30.

On peut montrer qu'au point critique est également vraie la relation

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{cr}=\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)^{s}_{i_{cr}}=\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)^{s}_{s_{cr}}=\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)^{s}_{u_{cr}}. \qquad (6\text{-}94)$$

Cette relation signifie qu'au point critique les lignes s = const, i = const et u = const admettent, de même que l'isochore critique, une tangente commune avec la courbe de saturation (fig. 6-30).

Les données expérimentales concernant les relations existant entre p, v et T montrent qu'au voisinage du point critique l'isochore critique est pratiquement une droite. Ce qui est confirmé par les données expérimentales sur la chaleur spécifique c_v : la valeur de c_v sur l'isotherme critique dans le système de coordonnées $c_v = f(v)$ passe par un maximum pour $v = v_{cr}$ (la fig. 6-31 illustre ce phénomène sur l'exemple des données expérimentales pour l'eau); on a donc au point critique:

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_{T_{cr}}=0,$$

et puisque, d'après (4-58)

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_{T}=T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_{v},$$

il vient

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)^{cr}_{v}=0.$$

Cette relation montre qu'au point critique la courbure de l'isochore critique est nulle, i.e. celle-ci est rectiligne en ce point. Quant aux températures plus élevées, il semble que l'isochore critique s'incurve lorsque la température aug-

mente. Ce qui est confirmé en particulier par le fait que sur les isothermes supercritiques l'élévation de la température fait déplacer les points de maximum de c_v dans le sens des valeurs de v supérieures à v_{cr} et donc, à ces températures, les valeurs de $(\partial^2 p/\partial T^2)_v$ sur l'isochore $v = v_{cr}$ sont déjà différentes de zéro.

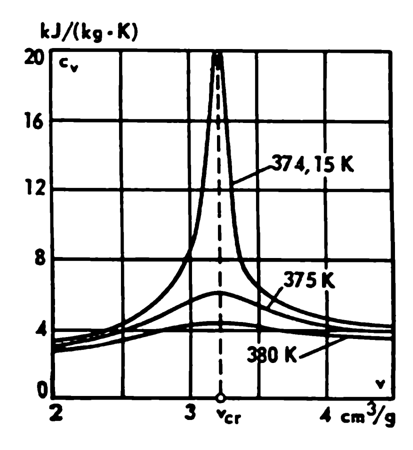


Fig. 6-31.

En analysant les propriétés des substances au point critique, il convient de remarquer que toute une série de problèmes n'ont pas trouvé jusqu'à présent une solution univoque. On ne sait pas si au point critique la chaleur spécifique c_v possède une valeur finie ou infinie, si la dérivée troisième $(\partial^3 p/\partial v^3)_T^{cr}$ et les dérivées d'ordre supérieur de p et v y sont nulles ou possèdent une valeur finie, si le saut de la chaleur spécifique c_v y est nul ou possède une valeur finie, etc. L'absence de réponses univoques à ces questions s'explique, comme le montre l'analyse, par le fait que le point critique est un point tout à fait particulier de la surface d'état thermodynamique de la substance. En effet, les tentatives d'appliquer au point critique des relations habituellement valables pour tous les autres points des courbes limites et pour le domaine à deux phases font apparaître, dans plusieurs de ces relations, des indéterminations qu'on n'arrive pas à lever. La situation se complique du fait que les études expérimentales des propriétés thermodynamiques des substances au point critique posent des difficultés énormes: des erreurs de mesures inévitablement grandes (qui tiennent moins à l'imperfection de l'appareillage mis en œuvre qu'aux difficultés de principe) ne permettent pas de tirer des conclusions bien déterminées sur les questions susmentionnées à partir des seules données expérimentales.

6-7. Méthodes de calcul de l'entropie des substances

L'entropie compte parmi les grandeurs thermodynamiques les plus importantes et joue un grand rôle dans les divers calculs des transformations thermodynamiques.

L'entropie ne peut pas être mesurée directement. Elle ne peut être déterminée que par le calcul à l'aide des équations différentielles de la thermodynamique à partir de valeurs connues des autres grandeurs thermodynamiques.

Comme dans de nombreux autres cas, lorsqu'on calcule les différentes transformations thermodynamiques on ne s'intéresse pas à la valeur absolue de l'entropie mais à ses variations dans ces transformations *. Pour cette raison, on utilise généralement une valeur relative de l'entropie de la substance que l'on calcule par

* Nous verrons au chap. 15 que le calcul de la valeur absolue de l'entropie est beaucoup plus simple que le calcul des valeurs absolues de i ou de u. La valeur absolue de s peut être calculée à l'aide de méthodes purement thermodynamiques.

rapport à un état de référence arbitrairement choisi. D'une façon générale, on adopte que la valeur de l'entropie de la substance est nulle dans l'état qui est choisi pour zéro de l'enthalpie ou de l'énergie interne. Ainsi, pour l'eau et la vapeur d'eau on prend pour zéro l'entropie de l'eau au point triple (p = 101,325 kPa = = 0,006228 kgf/cm², T = 0,01 °C).

Sachant la valeur de l'entropie dans un état quelconque caractérisé par les paramètres p_0 et T_0 (par exemple, la valeur zéro de l'entropie dans un état de référence), on peut calculer l'entropie dans un état à paramètres p et T à l'aide de la relation suivante:

$$s(p,\ T)=s_0(p_0,\ T_0)+\int_{p_0}^{p}\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T dp+\int_{T_0}^{T}\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p dT. \qquad (6\text{-}95)$$

Les intégrales du second membre de cette équation représentent la première, la variation de l'entropie lorsque la pression passe de p_0 à p, la deuxième, la variation de l'entropie lorsque la température s'élève de T_0 à T.

Puisque [voir (4-22) et (4-45)]

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T=-\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

et

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p=\frac{c_p}{T},$$

l'équation (6-95) prend la forme suivante:

$$s-s_0=-\int_{p_0}^{p}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp+\int_{T_0}^{T}\frac{c_p}{T}dT. \qquad (6\text{-}96)$$

Cette dernière relation permet de déterminer la valeur relative (c'est-à-dire calculée par rapport à la valeur de s_0) de l'entropie à partir des données sur la dérivée $(\partial v/\partial T)_p$ et la chaleur spécifique c_p. Le calcul d'après cette relation peut être effectué soit directement à partir des données expérimentales sur les relations liant p, v et T et la chaleur spécifique c_p (par des méthodes numériques), soit à l'aide de l'équation d'état de la substance si cette équation est connue.

On remarquera que les intégrales du second membre de l'équation (6-96) peuvent être calculées de deux façons (fig. 6-32,*a*): de l'origine (du point O sur fig. 6-32,*a*) on peut arriver au point en lequel on veut calculer la valeur de s (au point A) en empruntant soit le chemin *O-1-A* (c'est-à-dire qu'on se déplace d'abord le long de l'isobare p_0 = const, depuis le point O jusqu'au point correspondant à la température T, et ensuite le long de l'isotherme T = const jusqu'au point A), soit le chemin *O-2-A* (c'est-à-dire, d'abord le long de l'isotherme T_0 = const, depuis le point O jusqu'au point

correspondant à la pression p, et ensuite le long de l'isobare p = const jusqu'au point A). Dans le premier cas, on calcule d'abord l'intégrale pour p_0 = const et ensuite l'intégrale pour T = const, alors que dans le deuxième cas on prend d'abord l'intégrale pour T_0 = const et puis l'intégrale pour p = const. Puisque l'entropie est une fonction d'état, le résultat sera le même dans les deux cas.

L'équation (6-96) ne peut être utilisée directement pour calculer $s - s_0$ que dans le cas où les deux états (les points O et A sur la fig. 6-32,a), en lesquels on détermine la différence d'entropie, se

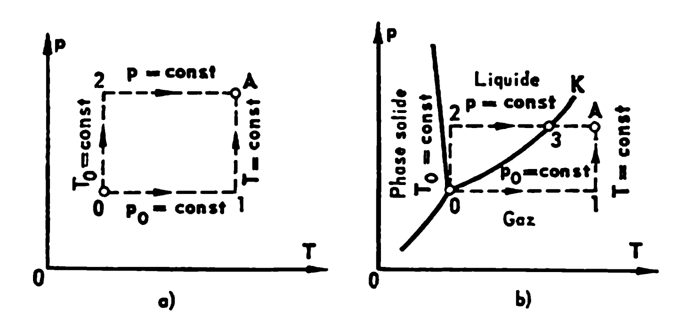


Fig. 6-32.

trouvent dans une même phase. Si ces points appartiennent à des phases différentes, cette relation doit être convenablement modifiée. Voyons quelle sera la forme de cette relation dans le cas où le point O (de paramètres p_0 et T_0) correspond, par exemple, à l'état liquide au point triple tandis que le point A (de paramètres p et T) se situe dans le domaine de l'état gazeux de la substance (fig. 6-32,b).

Rappelons à ce propos qu'en passant par la courbe de saturation l'entropie de la substance subit une variation $s'' - s'$ définie par la relation suivante:

$$s'' - s' = \frac{r}{T},$$

où r est la chaleur de vaporisation à la température T; s'', l'entropie de la vapeur saturée sèche; s', l'entropie du liquide saturé.

Si l'on tient compte de cette circonstance, il devient évident que le long du chemin O-1-A (fig. 6-32,b), on a

$$s - s_0 = \frac{r_0}{T_0} + \int_{T_0}^{T} \frac{c_p^{\text{gaz}}}{T}\, dT - \int_{p_0}^{p} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^{\text{gaz}} dp, \tag{6-97}$$

et le long du chemin O-2-3-A :

$$s - s_0 = -\int_{p_0}^{p} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^{\text{liq}} dp + \int_{T_0}^{T_s} \frac{c_p^{\text{liq}}}{T}\, dT + \frac{r}{T_s} + \int_{T_s}^{T} \frac{c_p^{\text{gaz}}}{T}\, dT, \tag{6-98}$$

où r_0 est la chaleur de vaporisation au point triple; T_s, la température d'ébullition à la pression p; r, la chaleur de vaporisation à la même température T_s.

En principe, ces relations ne sont pas nouvelles: ce sont des formes particulières concrètes d'écriture de l'équation générale (6-96).

Le procédé de calcul décrit (le long de l'isobare et de l'isotherme) n'est pas le seul possible. Il est évident que la différence d'entropies $s-s_0$ entre les mêmes états peut être calculée aussi au moyen des relations suivantes:

$$s(v, T)-s_0(v_0, T_0)=\int_{v_0}^{v}\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T dv+\int_{T_0}^{T}\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v dT \qquad (6\text{-}99)$$

ou, par exemple,

$$s(i, p)-s_0(i_0, p_0)=\int_{i_0}^{i}\left(\frac{\partial s}{\partial i}\right)_p di+\int_{p_0}^{p}\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_i dp. \qquad (6\text{-}100)$$

En principe, il existe une infinité de voies possibles pour effectuer des calculs de ce genre afin de déterminer la variation des fonctions d'état entre les points *1* et *2*. Quant au choix de telle ou telle voie, il dépend avant tout de la commodité et de la suggestivité du calcul.

Puisque

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v=\frac{c_v}{T};$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T=\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v;$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial i}\right)_p=\frac{1}{T}$$

et

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_i=\frac{v}{T},$$

les relations (6-99) et (6-100) peuvent s'écrire respectivement sous les formes suivantes:

$$s-s_0=\int_{v_0}^{v}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv+\int_{T_0}^{T}\frac{c_v}{T}dT \qquad (6\text{-}101)$$

et

$$s-s_0=\int_{i_0}^{i}\frac{\partial i}{T}-\int_{p_0}^{p}\frac{v}{T}dp. \qquad (6\text{-}102)$$

Pour les calculs à l'aide de la première de ces relations, il faut disposer de données sur les liens existant entre p, v et T et sur la chaleur

spécifique c_v, alors que la deuxième relation implique la connaissance de données sur les liens existant entre p, v et T et sur l'entropie.

Passons maintenant au calcul de l'entropie d'un gaz parfait.

Puisque, pour un gaz parfait

$$pv = RT,$$

d'où

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v},$$

et puisque d'autre part la chaleur spécifique ne dépend que de la température, il découle des équations (6-96) et (6-101) respectivement :

$$s - s_0 = \int_{T_0}^{T} \frac{c_{p0}}{T} dT - R \ln \frac{p}{p_0} \tag{6-103}$$

et

$$s - s_0 = \int_{T_0}^{T} \frac{c_{v_\infty}}{T} dT + R \ln \frac{v}{v_0}. \tag{6-104}$$

Pour des intervalles de température $T - T_0$ pas trop grands, les équations (6-103) et (6-104) peuvent être mises sous la forme

$$s - s_0 = c_{p_0} \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{p}{p_0} \tag{6-105}$$

et

$$s - s_0 = c_{v_\infty} \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{v}{v_0}. \tag{6-106}$$

Dans ces équations, le premier terme du second membre exprime la variation de l'entropie en fonction de la température et le deuxième terme, en fonction de la pression (du volume).

Vu que pour de nombreuses substances (pour l'eau, par exemple) la pression au point triple est si petite que la vapeur saturée sèche se trouvant dans l'état correspondant au point triple peut être considérée comme un gaz parfait, l'équation (6-91) peut être mise, pour le calcul de la quantité $(s - s_0)$, sous la forme suivante * :

$$s - s_0 = \frac{r_0}{T_0} + \int_{T_0}^{T} \frac{c_{p0}}{T} dT - \int_{p_0}^{p} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^{\text{gaz}} dp, \tag{6-107}$$

---

* Etant donné que dans le cas général pour une pression p le gaz ne peut pas être considéré comme un gaz parfait, la deuxième intégrale de cette équation ne peut pas être remplacée par la quantité $- R \ln (p/p_0)$ comme cela a été fait dans l'équation (6-103) pour un gaz parfait.

ou, pour de faibles différences de température :

$$s - s_0 = \frac{r_0}{T_0} + c_{p_0} \ln \frac{T}{T_0} - \int_{p_0}^{p} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^{\text{gaz}} dp. \qquad (6\text{-}108)$$

Pour pouvoir calculer l'entropie d'un gaz d'après cette relation, il est nécessaire, outre les valeurs de r_0 et c_{p_0}, de disposer de données seulement sur les liens existant entre p, v et T pour la phase gazeuse. En général on se sert de relations de ce type pour calculer l'entropie des gaz.

Si l'on connaît des valeurs de s, on peut construire des diagrammes d'état de la substance dans lesquels on prend pour l'un des axes

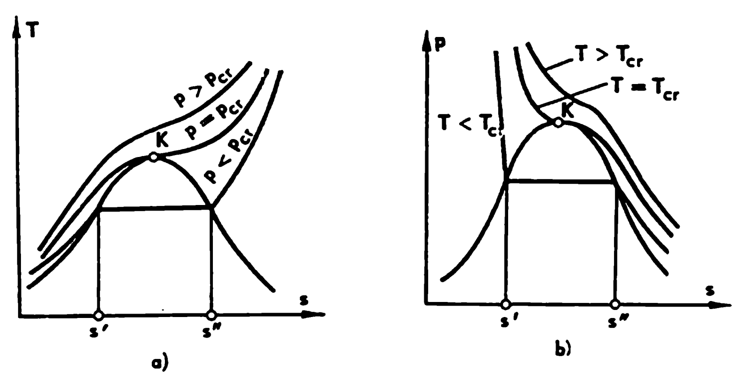


Fig. 6-33.

de coordonnées la valeur de l'entropie. Ces diagrammes d'état (appelés parfois diagrammes entropiques) sont d'un emploi fréquent dans les calculs des transformations thermodynamiques.

La fig. 6-33 représente les diagrammes T-s et p-s pour les domaines des états liquide et gazeux de la substance (y compris le domaine à deux phases et le domaine supercritique).

L'allure des isobares dans le diagramme entropique T-s (fig. 6-33,a) devient évidente si l'on analyse le diagramme i-T (fig. 6-18) ; en effet, puisque

$$\left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_p = c_p = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p, \qquad (6\text{-}109)$$

les pentes des isobares dans les diagrammes i-T et T-s sont liées entre elles de façon univoque.

A pression constante, l'entropie d'une substance augmente lorsque sa température s'élève. On a donc toujours :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p \geqslant 0 \qquad (6\text{-}110)$$

[le signe d'égalité correspond au point critique et aux isobares à l'intérieur du domaine à deux phases pour lequel $c_p = T\,(\partial s/\partial T)_p = \infty$].

Puisque

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p^{cr}=0,$$

on démontre aisément que

$$\left(\frac{\partial^2 T}{\partial s^2}\right)_p^{cr}=0, \qquad (6\text{-}111)$$

c'est-à-dire que l'isobare critique qui admet, dans le diagramme T-s, la tangente horizontale au point critique présente une inflexion en ce point. Les isobares subcritiques du domaine à deux phases sont disposées horizontalement dans le diagramme T-s (parce que dans le domaine à deux phases les isobares se confondent avec les isothermes) et les isobares supercritiques possèdent une inflexion. En vertu de l'équation (5-106) l'aire du diagramme T-s située sous la partie horizontale de l'isobare subcritique et égale à $T\,(s'' - s')$ représente la chaleur de vaporisation r à la pression donnée.

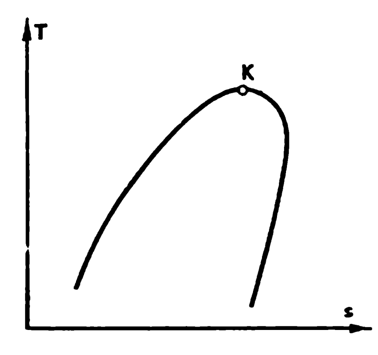


Fig. 6-34.

L'allure des isothermes du diagramme p-s (fig. 6-33,*b*) devient aussi évidente si l'on analyse le diagramme v-T (voir fig. 6-12), puisque d'après l'équation (la relation) de Maxwell (4-22)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_T=-\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p.$$

Pour le point critique dans le diagramme p-s on a d'après (6-87) et (4-22)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_T^{cr}=0; \qquad (6\text{-}112)$$

et on démontre aisément que

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial s^2}\right)_T^{cr}=0. \qquad (6\text{-}113)$$

Il convient de souligner un trait caractéristique des diagrammes entropiques: alors que dans les diagrammes p-v et v-T la pente de la courbe limite de gauche est considérablement plus grande que celle de la courbe de droite (puisque le long de la courbe limite v' varie sensiblement moins que v''), dans les diagrammes T-s et p-s pour de nombreuses substances (y compris pour l'eau) les courbes limites de gauche et de droite sont à peu près symétriques.

On remarquera par ailleurs que pour certaines substances (des hydrocarbures) la courbe limite supérieure présente une pente inverse dans le diagramme T-s (fig. 6-34).

Pour analyser les transformations des systèmes à deux phases il s'avère parfois utile de se servir de la notion de chaleur spécifique le long de la courbe limite c_s, définie par la relation suivante:

$$c_s = T \frac{ds_s}{dT}, \tag{6-114}$$

où ds_s/dT est la dérivée totale, par rapport à la température, de l'entropie le long de la courbe limite.

Du point de vue physique la chaleur spécifique c_s est la quantité de chaleur qu'il faut fournir (ou enlever) à un corps se trouvant dans un état sur la courbe limite pour élever sa température de un degré sans que cet état quitte la courbe limite. On remarquera dans le diagramme *T-s* de la fig. 6-33,*a* que la chaleur spécifique c_s sur la courbe limite inférieure (c_s') est toujours positive ($ds' > 0$ pour $dT > 0$), alors que la chaleur spécifique c_s sur la courbe limite supérieure (c_s'') est négative ($ds'' < 0$ pour $dT > 0$) *.

6-8. Diagrammes d'état thermodynamiques des substances

Outre les tables des propriétés thermodynamiques des corps, les diagrammes d'état s'avèrent très commodes pour le calcul des diverses transformations thermodynamiques. A noter que les diagrammes présentent un avantage sérieux sur les tables par l'image concrète et suggestive qu'ils offrent et qui permet de les utiliser largement aussi pour l'analyse qualitative des transformations **.

Nous avons déjà considéré dans les paragraphes précédents les principaux diagrammes d'état et nous avons mis en évidence les particularités de chacun d'eux.

Pourtant, il convient de remarquer que dans tous les diagrammes à l'exception du diagramme *p-T*, nous avons étudié seulement les domaines de l'état liquide et de l'état gazeux de la substance puisque ce sont justement les diagrammes de ces états qui sont le plus souvent nécessaires dans les calculs techniques. Pour donner une idée de l'allure, dans ces diagrammes, des autres états de la substance (phase solide, courbe de fusion, courbe de sublimation, point triple), nous avons représenté sur la fig. 6-35 les courbes limites qui séparent les domaines à deux phases des états solide, liquide et gazeux de la substance dans les diagrammes *p-v*, *T-v* ***, *T-s* et *p-s*. Dans chacun de ces diagrammes:

Kc et *Kd* sont respectivement les courbes limites de gauche et de droite du domaine à deux phases « liquide-vapeur » (*K* est le point critique);

---

* Pour les substances dont le diagramme *T-s* a la forme indiquée sur la fig. 6-34, la grandeur c_s'' change de signe.

** En vérité, étant donné les dimensions réduites des diagrammes, les valeurs numériques des grandeurs, qu'on peut obtenir à leur aide, le cèdent en précision à celles contenues dans les tables.

*** Le diagramme *T-v* de la fig. 6-35 est un diagramme *v-T* inversé; on l'a représenté pour souligner la similitude qui existe entre les diagrammes *T-v* et *T-s* ainsi qu'entre les diagrammes *p-v* et *p-s*.

ba et *de*, les courbes limites de gauche et de droite du domaine à deux phases « solide-vapeur » (courbe de sublimation);
mb et *nc*, les courbes limites de gauche et de droite du domaine à deux phases « solide-liquide » (courbe de fusion);
bcd, l'état correspondant au point triple (dans chacun de ces diagrammes le point triple se trouve représenté par une ligne).

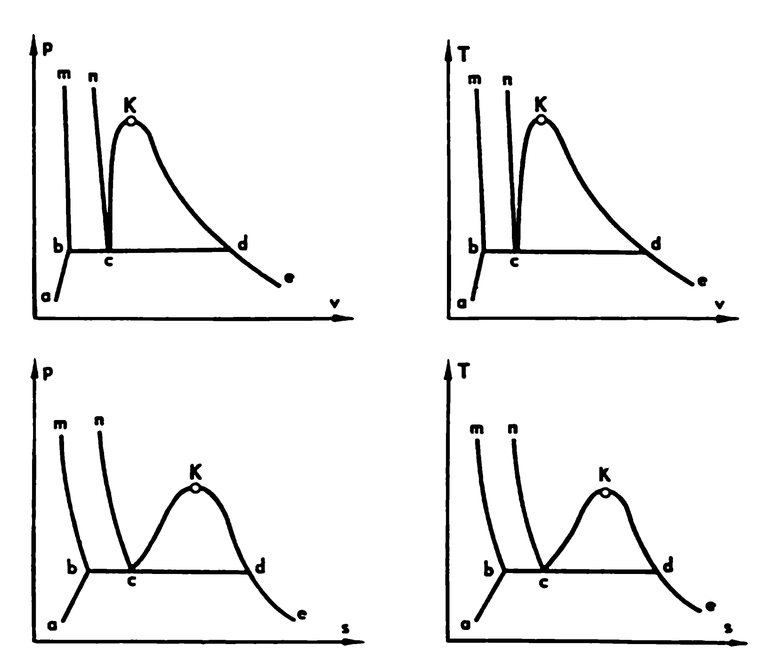


Fig. 6-35.

A gauche de la ligne *mba* se trouve le domaine de la phase solide, entre les lignes *nc* et *Kc* celui de l'état liquide et à droite de la ligne *Kde* celui de l'état gazeux de la substance.

Il convient de souligner que les diagrammes plans sont des projections d'une surface d'état thermodynamique à trois dimensions (surface caractéristique) sur l'un des trois plans de coordoonnées. La fig. 6-36 reproduit, à titre d'exemple, une surface caractéristique dans le système de coordonnées p, v et T*. On y voit que les projections de cette surface sur les plans p-T ; p-v et T-v ont réellement l'aspect des courbes représentées par les fig. 5-2 et 6-35. La surface caractéristique dans le diagramme à trois dimensions p-v-T n'est pas la seule possible.

---

* Les valeurs des volumes spécifiques sont portées sur l'axe des v à une échelle logarithmique (en vue de réduire la longueur de cet axe).

Considérons encore un diagramme d'état qui est largement utilisé dans les calculs de la technique de la chaleur (et en premier lieu, dans les calculs des machines thermiques et frigorifiques). Nous avons en

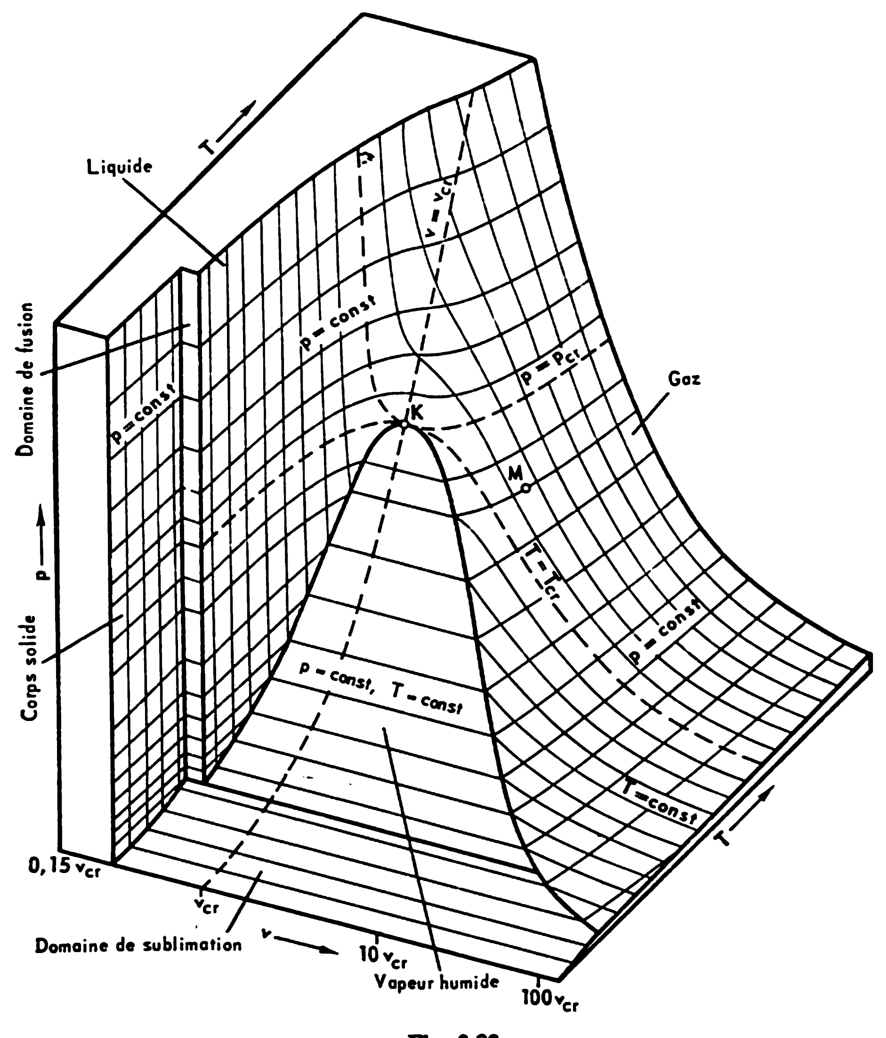


Fig. 6-36.

vue le diagramme *i-s* proposé en 1904 par le savant allemand R. Mollier.

Le diagramme *i-s* est reproduit par la fig. 6-37. Il ne représente que les domaines des états gazeux et liquide de la substance qui revêtent, comme nous l'avons déjà dit, le plus grand intérêt pour les calculs de la technique de la chaleur.

Passons en revue les principales particularités de ce diagramme.

On remarque sur la fig. 6-37 que le point critique occupe une position peu habituelle sur la courbe limite: en effet, il est situé

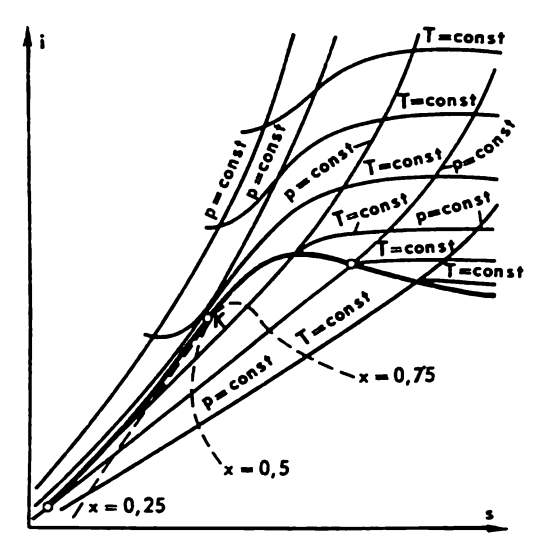


Fig. 6-37.

plus à gauche du maximum de la courbe limite. Ce phénomène s'explique comme suit: de l'équation (4-29)

$$di = T\,ds + v\,dp$$

on déduit la dérivée totale de l'enthalpie par rapport à l'entropie le long de la ligne limite:

$$\frac{di}{ds} = T + v\frac{dp}{ds}. \qquad (6\text{-}115)$$

Puisque, d'après le diagramme p-s, au point critique

$$\left(\frac{dp}{ds}\right)_{cr} = 0, \qquad (6\text{-}116)$$

de l'équation (6-115) il résulte que

$$\left(\frac{di}{ds}\right)_{cr} = T. \qquad (6\text{-}117)$$

Donc, la pente de la tangente et de la courbe limite au point critique est numériquement égale à T_{cr}.

En outre, il convient de remarquer que conformément à l'équation (4-42)

$$\left(\frac{\partial i}{\partial s}\right)_p = T,$$

les isobares ont toujours, dans le diagramme *i-s*, une pente positive, autrement dit, l'enthalpie augmente toujours lorsque l'entropie croît le long de l'isobare.

De cette équation il s'ensuit que

$$\left(\frac{\partial^2 i}{\partial s^2}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p, \tag{6-118}$$

d'où, compte tenu de (4-45), on obtient

$$\left(\frac{\partial^2 i}{\partial s^2}\right)_p = \frac{T}{c_p}. \tag{6-119}$$

D'après l'équation (4-42), dans le domaine de saturation, les isobares sont des droites dont la pente est numériquement égale à la température absolue. Cette relation montre avec évidence que la courbe de l'isobare dans le diagramme *i-s* est toujours positive et, par conséquent, les isobares (y compris les isobares supercritiques) n'ont pas de point d'inflexion.

Quant au domaine à deux phases, dans lequel l'isobare est confondue avec l'isotherme, la pente de l'isobare y est, d'après l'équation (4-42), partout la même (étant donné que sur ces isobares $T=$ $=$const). Donc, à l'intérieur du domaine à deux phases, les isobares sont des droites dans le diagramme *i-s*. De l'équation (4-42) il résulte que plus la pression de saturation (et, par conséquent, la température) est élevée, plus est forte l'inclinaison de l'isobare dans le domaine à deux phases sur le diagramme *i-s*. C'est justement cette circonstance qui explique l'allure en éventail, caractéristique des isobares, dans le domaine à deux phases (voir fig. 6-37).

Puisque, d'après (4-42), dans le diagramme *i-s* la pente de l'isobare est numériquement égale à la température, il est évident que les isobares coupent les courbes limites sans présenter de point anguleux. La chaleur de vaporisation sur une isobare donnée est égale à la différence des ordonnées des points d'intersection de l'isobare avec les courbes limites de droite et de gauche, soit

$$r = i'' - i'.$$

Quant aux isothermes, puisque

$$\left(\frac{\partial i}{\partial s}\right)_T = \left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_T, \tag{6-120}$$

d'où il résulte, compte tenu de (4-31) et (4-22), que

$$\left(\frac{\partial i}{\partial s}\right)_T = T - v\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p, \tag{6-121}$$

et la valeur de $(\partial T/\partial v)_p$ subit, comme il a été montré au par. 6-5, une variation en forme de saut, alors les isothermes ont à l'intersection avec les courbes limites dans le diagramme *i-s* un point anguleux et, au fur et à mesure qu'on s'éloigne de la courbe limite, les isothermes s'approchent asymptotiquement de la droite horizontale i = const,

vu que pour le domaine du gaz parfait l'enthalpie est déterminée de façon univoque par la température.

Dans les diagrammes *i-s* on trace toujours les courbes de titre constant (x = const) pour le domaine à deux phases et parfois aussi les isochores.

6-9. Propriétés thermodynamiques des substances à l'état métastable

Comme il a été mentionné à maintes reprises, l'expérience nous apprend que pour une pression donnée il n'y a changement de phase que pour une température rigoureusement déterminée. Les valeurs des pressions et des températures aux points de changement de phase sont liées entre elles univoquement par l'équation de Clapeyron-Clausius (5-107). Outre cette dépendance, l'expérience a permis de constater le phénomène suivant: si l'on chauffe un liquide pur, ne contenant pratiquement pas de gaz dissous, dans un récipient à parois lisses, et ce en prenant toutes les précautions (en protégeant le récipient contre les chocs

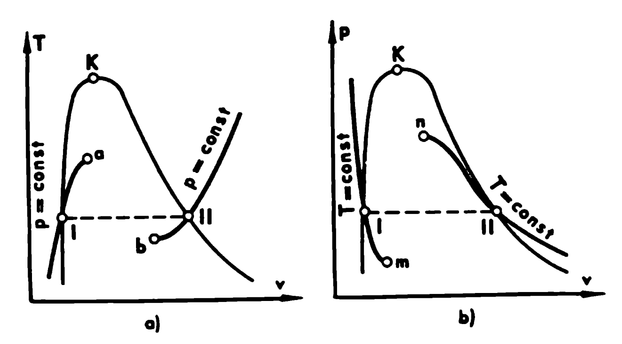


Fig. 6-38.

et secousses, contre la pénétration dans le liquide de particules étrangères, de bulles de gaz, etc.), on peut porter le liquide à une température de beaucoup supérieure à sa température d'ébullition pour la pression donnée (comme on dit, on peut surchauffer le liquide). On a réussi à surchauffer de l'eau de quelques dizaines de degrés à la pression atmosphérique. En principe, à cette température l'eau aurait dû se transformer en vapeur surchauffée, or elle a conservé toutes les propriétés d'un liquide. Cependant, si l'on communique une perturbation quelconque à ce système (si l'on choque le récipient, par exemple), l'eau entre tout de suite en ébullition et se transforme en vapeur surchauffée. Il est donc évident, en vertu de la classification adoptée au par. 5-2, que l'état d'un liquide surchauffé est un état métastable.

En dehors du cas d'un liquide surchauffé que nous venons de considérer, il existe d'autres types d'états métastables de la substance tels que la vapeur sous-refroidie (lorsque la température de la vapeur se trouve inférieure à la température de saturation pour une pression donnée) et le liquide surfondu (lorsque la température du liquide est inférieure à la température de solidification à une pression donnée).

Il est essentiel de souligner qu'un seul et même état métastable d'une substance peut être obtenu par divers procédés. Ainsi la vapeur sous-refroidie peut être obtenue non seulement par refroidissement progressif à pression extérieure constante (fig. 6-38, *a*, courbe *II-b*), mais aussi par compression isotherme lente de la vapeur (fig. 6-38, *b*, courbe *II-n*) et par détente isentropique. De

même, on peut obtenir un liquide surchauffé soit par échauffement progressif à p = const (courbe *I-a*), soit par diminution de la pression pour T = const (courbe *I-m*) et par détente isentropique (diminution brusque de la pression).

En pratique, on a souvent affaire aux états métastables des substances. C'est ainsi que dans les nuages l'eau peut rester à l'état liquide pour une température inférieure à 0 °C; les différents types de verres sont des liquides surfondus qui ne sont pas passés à l'état cristallin; grâce à une détente isentropique lors de divers écoulements des vapeurs, ces dernières se trouvent sous-refroidies, etc.

En physique nucléaire l'état métastable de la substance est utilisé avec succès dans des appareils d'expérimentation très importants tels que la chambre de Wilson et la chambre à bulles. Dans la chambre de Wilson qui contient un mélange d'air et de vapeur d'eau, la vapeur d'eau sous-refroidie est obtenue par brusque décompression (détente isentropique) de ce mélange. Une particule élémentaire chargée de haute énergie (une particule alpha ou un électron, par exemple) qui se déplace dans le mélange gazeux (air et vapeur d'eau) remplissant la chambre, entre en collision avec les molécules du gaz et les ionise. Cette ionisation a pour résultat la formation, le long du trajet suivi par la particule élémentaire, d'une chaîne d'ions qui jouent le rôle de noyaux de condensation pour la vapeur sous-refroidie se trouvant dans la chambre. La condensation de la vapeur sur ces ions donne des gouttelettes d'eau très fines dont la photographie permet de déterminer la trajectoire suivie par la particule élémentaire. La chambre à bulles fonctionne suivant un principe analogue à cette différence près qu'au lieu de la vapeur sous-refroidie on utilise un liquide surchauffé. Dans la chambre à bulles l'état métastable du liquide est obtenu, comme dans la chambre de Wilson d'ailleurs, par une décompression brusque. La chaîne de bulles de gaz se forme le long du trajet d'une particule élémentaire: les ions produits par le passage d'une particule de grande énergie à travers le liquide servent de centres de formation d'une phase stable (de la vapeur).

Les fig. 6-38, *a* et *b* donnent une idée de l'allure des isobares (dans le diagramme *T-v*) et des isothermes (dans le diagramme *p-v*) pour le cas d'une vapeur sous-refroidie et d'un liquide surchauffé *. Les lignes en pointillé reproduisent l'allure habituelle de l'isobare (isotherme) à l'intérieur du domaine à deux phases correspondant à l'état stable de la substance. On constate qu'au fur et à mesure qu'on s'éloigne de la ligne limite, les isobares (isothermes) de la substance à l'état métastable ont une pente de plus en plus petite jusqu'au point où leur tangente devient horizontale; il est évident qu'à ce dernier état correspondent les égalités $(\partial T/\partial v)_p = 0$ ou $(\partial p/\partial v)_T = 0$. Les points des isobares et des isothermes métastables en lesquels ces dérivées s'annulent sont des points limites pour les états métastables indiqués. On démontre en physique statistique que dans les cas où l'état métastable d'une substance est caractérisé par l'égalité $(\partial p/\partial v)_T = 0$, les raréfactions et les condensations locales spontanées de cette substance (dites fluctuations de densité), qui peuvent jouer le rôle de centres de formation d'une phase stable, deviennent infiniment grandes. Si les fluctuations de densité sont infiniment grandes, la substance ne peut plus subsister à l'état métastable, elle doit passer nécessairement (avec une probabilité de 100 %) à un état stable. Il s'ensuit que l'existence d'un liquide surchauffé dans un état à droite du point *a* et l'existence d'une vapeur sous-refroidie dans un état à gauche du point *b* (voir diagramme *T-v* de la fig. 6-38, *a*) sont impossibles.

La ligne qui, dans le diagramme d'état, relie les points des isobares (ou des isothermes) à l'état métastable, en lesquels la dérivée $(\partial p/\partial v)_T$ s'annule (c'est-à-dire les points limites d'existence des états métastables) porte le nom de spinodale. Respectivement, la courbe limite qui sépare le domaine des états à deux phases du domaine à une phase est parfois appelée binodale. Les binodales

* On voit sur la fig. 6-38 que l'allure des isothermes d'une substance réelle dans le domaine des états métastables est qualitativement analogue à celle des isothermes d'un gaz de Van der Waals à l'intérieur du domaine à deux phases.

et les spinodales sont représentées sur les diagrammes T-v, p-v et p-T de la fig. 6-39 (les binodales en trait plein et les spinodales en pointillé). Il est évident que la spinodale peut être définie comme la courbe limite d'un domaine d'états à l'intérieur duquel la substance ne peut pas exister dans un état à une seule phase ; en effet, à l'intérieur du domaine cKd des fig. 6-39, *a* et *b*, l'existence d'un état métastable à une phase de la substance est impossible. D'autre part, la binodale

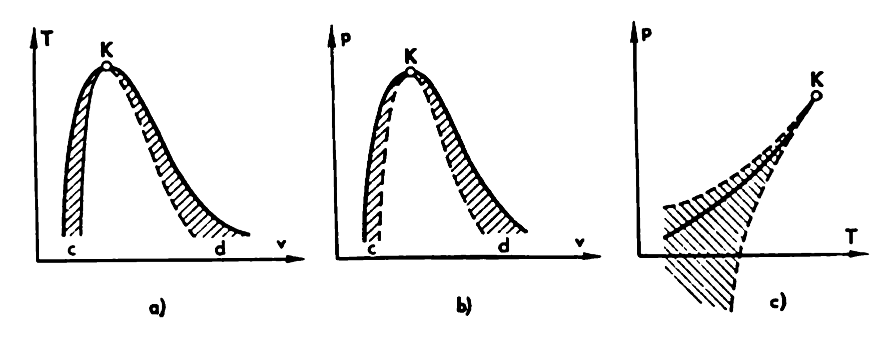


Fig. 6-39.

peut être définie comme la courbe limite d'un domaine d'états à l'extérieur duquel la substance ne peut pas exister dans un état à deux phases. Les parties hachurées de la fig. 6-39 correspondent au domaine d'existence possible des états métastables.

Au point critique la binodale et la spinodale se confondent. Les deux branches de la spinodale qui correspondent respectivement au liquide surchauffé et à la vapeur sous-refroidie s'approchent du point critique en présentant une tangente commune. On obtient l'équation de la spinodale en résolvant conjointement l'équation d'état $p=f(v, T)$ et l'équation $(\partial p/\partial v)_T = 0$. Du cours de mathématiques supérieures on sait que la solution de telles équations est une équation exprimant l'enveloppe d'une famille de courbes à un paramètre en coordonnées p, T (le paramètre est v). Donc, en coordonnées p, T, la spinodale est l'enveloppe des isochores prolongées dans le domaine des états métastables. Cette propriété importante de la spinodale est utilisée aussi bien pour sa construction d'après les données expérimentales sur p, v et T que pour l'établissement empirique des équations d'état.

Fig. 6-40.

Il est d'usage de caractériser l'état métastable par les critères suivants : pour la vapeur sous-refroidie par le degré de sursaturation que l'on définit comme le rapport de la densité de la vapeur à l'état donné à la densité de la vapeur saturée pour la même température, et pour le liquide surchauffé par la valeur de surchauffe, i.e. la différence entre la température du liquide à l'état donné et la température d'ébullition du liquide sous la même pression.

Les valeurs maximales que peuvent atteindre, dans des conditions données, le degré de sursaturation de la vapeur ou la surchauffe du liquide dépendent de différentes causes, telles que la rugosité de la surface du récipient dans lequel

est réalisé l'état métastable, la pureté de la substance, la présence de perturbations extérieures, etc. Dans les expériences les plus soignées, on arrive à pénétrer assez profondément dans le domaine des états métastables et à s'approcher de la spinodale. La fig. 6-40 reproduit en coordonnées réduites π-τ la position de la branche de gauche de la spinodale (la frontière de la surchauffe limite du liquide) obtenue d'après les résultats des expériences effectuées avec une série d'hydrocarbures (n-pentane, n-hexane, n-heptane, éther éthylique). La courbe de saturation est tracée en pointillé dans ce diagramme. On constate que pour des pressions se trouvant loin de la pression critique, la surchauffe maximale du liquide peut atteindre une valeur élevée. Par exemple, pour le n-pentane à la pression atmosphérique (température de saturation : $t_s = 36$ °C), la température de surchauffe limite (t_{surch}) est de 144 °C et, par conséquent, la surchauffe permise $\Delta t = t_{surch} - t_s$ du n-pentane liquide est égale à 108 °C. Il est évident que Δt diminue lorsqu'on s'approche du point critique.

CHAPITRE 7

TRANSFORMATIONS THERMODYNAMIQUES

7-1. Transformation isochore

Dans le présent chapitre nous étudierons les principales transformations thermodynamiques en vue d'établir les lois qui les régissent et les relations qui relient entre eux les paramètres d'état dans ces transformations.

L'allure générale des isochores d'un gaz réel dans le diagramme p-T est représentée sur la fig. 7-1. La même figure reproduit les isochores dans les diagrammes p-v, T-v et T-s. Considérons une trans-

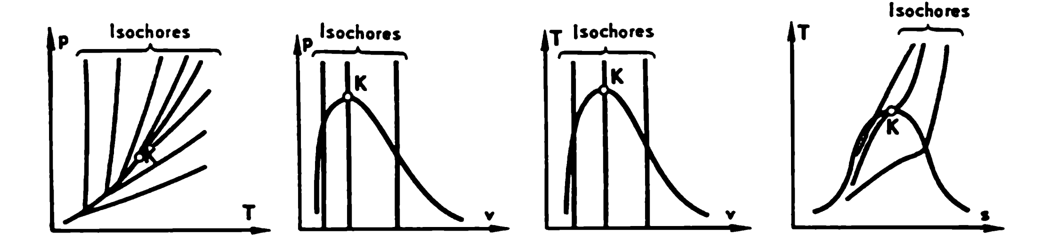


Fig. 7-1.

formation isochore qui s'effectue depuis l'état initial *1*, dans lequel l'agent intermédiaire a une pression p_1, une température T_1 et un volume V, jusqu'à l'état *2*. Pour déterminer les paramètres de l'état *2*, il est nécessaire de connaître l'un des paramètres correspondant au point *2* (par exemple, la pression p_2 ou la température T_2, etc.). Puisque la transformation s'effectue suivant une isochore, on connaît encore un paramètre d'état, à savoir le volume V. Connaissant V et T_2 (ou V et p_2, ou V et s_2, etc.), on peut, à l'aide des diagrammes d'état, des tableaux des propriétés thermodynamiques de la substance considérée ou de l'équation caractéristique d'état, déterminer tous les autres paramètres caractérisant l'état de l'agent intermédiaire au point *2*.

Les paramètres d'état d'un gaz parfait sont reliés, sur une isochore, par la relation (1-16) :

$$\frac{p_2}{p_1}=\frac{T_2}{T_1}.$$

Si le gaz est parfait, l'élévation de la température (l'échauffement du gaz) dans un récipient de volume constant entraîne toujours une augmentation de la pression, et cette pression croît d'autant plus vite que la valeur de v est plus petite sur l'isochore donnée (cela découle de la forme hyperbolique des isothermes du gaz parfait dans le diagramme p-v).

L'échauffement des gaz réels et des liquides provoque aussi une augmentation de la pression et en outre celle-ci croît sensiblement plus vite dans le liquide que dans le gaz (voir diagramme p-T de la fig. 7-1).

A signaler une particularité curieuse des isochores de l'eau aux basses températures. On sait qu'à la température de 3,98 °C la densité de l'eau est maximale à la pression atmosphérique. Une étude détaillée montre que dans ce domaine de températures les isochores de l'eau sont de la forme représentée sur la fig. 7-2, les isochores $v \leqslant 1{,}000000$ ml/g passent par leur minimum au voisinage du point de température 3,9S °C (désignons par A ce point de minimum) et l'isochore $v = 1{,}000000$ ml/g est tangente à la courbe de saturation ; à gauche des points de minimum les isochores présentent une pente négative, c'est-à-dire $(\partial p/\partial T)v < 0$. Les isochores de l'eau $v > 1{,}000000$ ml/g (jusqu'à la valeur $v = 1{,}000132$ ml/g qui correspond au point triple) ont ceci de particulier qu'elles coupent deux fois la ligne de saturation : une fois avec une pente positive et une fois avec une pente négative. Ainsi, lorsque l'eau parcourt une transformation isochore pour $T < T_A$, l'échauffement du système entraîne une diminution de la pression. Lorsque la température s'élève, le système correspondant aux isochores $1{,}000000 < v < 1{,}000132$ ml/g passe de l'état à une phase à l'état à deux phases et ensuite de nouveau à l'état à une phase.

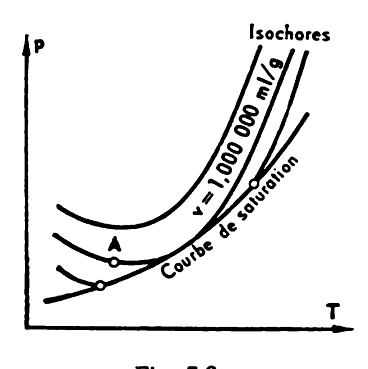


Fig. 7-2.

Signalons certains traits caractéristiques de la transformation isochore d'un milieu à deux phases. Envisageons l'échauffement d'un récipient de volume constant V, renfermant un liquide (de l'eau, par exemple) en présence et en équilibre avec sa vapeur saturée. Désignons par G la masse de l'eau et de sa vapeur. Le volume spécifique v du mélange à deux phases sera alors égal à V/G. Considérons deux cas : 1) le récipient contient une quantité d'eau telle que le volume spécifique v_1 du mélange à deux phases est inférieur au volume spécifique critique v_{cr} ; 2) $v_2 > v_{cr}$ (fig. 7-3). Etudions la variation du mélange eau-vapeur dans chacun de ces récipients lors d'un échauffement isochore depuis la même température T. Il est commode de repré-

senter l'état du mélange contenu dans chaque récipient à l'aide d'un diagramme T-v. Le point *1* correspond à l'état du mélange eau-vapeur dans le premier récipient avant l'échauffement (volume spécifique v_1, température T) et le point *2* à l'état dans le deuxième récipient (v_2, T). Le titre du mélange contenu dans chaque récipient est donné par la relation

$$x = \frac{v^{\text{dph}} - v'}{v'' - v'},$$

où v'' et v' sont les volumes spécifiques respectivement de la vapeur saturée sèche et de l'eau sur la courbe de saturation à la température T, et v^{dph} le volume spécifique du mélange à deux phases (dans le cas considéré v_1 ou v_2).

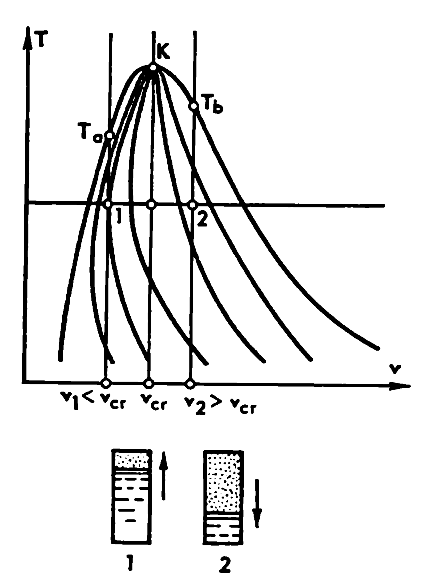


Fig. 7-3.

Au cours de l'échauffement isochore, la relation qui lie la quantité d'eau à celle de la vapeur se modifiera, autrement dit, le titre x du mélange à deux phases variera. On voit sur la fig. 7-3 que pour v_1 = const on a d'abord $dx > 0$ et ensuite $dx < 0$; pour $v > v_{cr}$, on a constamment $dx > 0$. A une certaine température T_a, le récipient est entièrement rempli d'eau et si l'on continue de la chauffer, l'isochore v_1 = const passe dans le domaine du liquide (T_a est la température à laquelle le volume spécifique v' de l'eau sur la courbe de saturation est égal à v_1). Il n'en est pas ainsi lorsque la température s'élève dans le deuxième récipient : si on le chauffe suivant l'isochore v_2=const, on constate une augmentation du titre x du mélange, l'eau s'évapore dans le récipient et son niveau baisse. A une certaine température T_b (à laquelle v'' est égal à v_2) le récipient est entièrement rempli de vapeur saturée sèche, de sorte que l'échauffement se poursuit dans le domaine de la vapeur surchauffée. Enfin, si le récipient contenait une quantité de liquide correspondant à son volume spécifique critique v_{cr}, l'échauffement d'un tel mélange jusqu'à la température critique T_{cr} ferait disparaître le ménisque séparant le liquide et la vapeur au voisinage du milieu du récipient.

Le travail de détente du système dans une transformation isochore est nul. De la relation

$$l_{1\text{-}2} = \int_1^2 p\,dv$$

il découle que pour une transformation isochore, lorsque v = const, on a

$$l_{1\text{-}2} = 0. \tag{7-1}$$

La quantité de chaleur fournie au système au cours de son échauffement dans une transformation isochore se calcule à l'aide de l'équation du premier principe de la thermodynamique

$$dq = du + p\, dv;$$

puisque dans une transformation isochore $dv = 0$, on a

$$dq = du$$

et, par conséquent, la quantité de chaleur fournie au système lors de son échauffement de l'état *1* (caractérisé par les paramètres v, T_1) jusqu'à l'état *2* (de paramètres v, T_2) sera égale à la différence des énergies internes u_2 et u_1:

$$q_{2\text{-}1} = u_2(v,\ T_2) - u_1(v,\ T_1). \tag{7-2}$$

La différence des énergies internes de deux états sur l'isochore se détermine comme suit. De la relation évidente

$$u_2(v,\ T_2) - u_1(v,\ T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT \tag{7-3}$$

et en tenant compte de (2-31), il vient

$$u_2(v,\ T_2) - u_1(v,\ T_1) = \int_{T_1}^{T_2} c_v\, dT. \tag{7-4}$$

Ainsi, la relation (7-2) donnant la quantité de chaleur dans une transformation isochore peut s'écrire sous la forme:

$$q_{2\text{-}1} = \int_{T_1}^{T_2} c_v\, dT. \tag{7-5}$$

Si l'on emploie la notion de chaleur spécifique moyenne c_v^{moy}, cette relation peut être mise sous la forme suivante:

$$q_{2\text{-}1} = c_v^{moy}(T_2 - T_1). \tag{7-6}$$

Enfin, dans le cas où la chaleur spécifique est constante dans l'intervalle de température considéré, on a:

$$q_{2\text{-}1} = c_v(T_2 - T_1). \tag{7-7}$$

La variation d'entropie dans une transformation isochore se détermine de la manière suivante. De la relation

$$s_2(v,\ T_2) - s_1(v,\ T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v dT \tag{7-8}$$

et, compte tenu de (4-47), on obtient

$$s_2(v,\ T_2) - s_1(v,\ T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_v}{T} dT. \tag{7-9}$$

Connaissant les valeurs de la chaleur spécifique c_v, il n'est pas difficile de calculer à l'aide de cette relation la variation d'entropie dans une transformation isochore.

Si, dans l'intervalle de température considéré, la chaleur spécifique est constante (et, par conséquent, c_v peut être sorti de sous le signe de l'intégrale), on obtient de (7-9):

$$s_2(v,\ T_2) - s_1(v,\ T_1) = c_v \ln \frac{T_2}{T_1}, \tag{7-10}$$

c'est-à-dire le long d'une isochore l'entropie varie en fonction de la température suivant une loi logarithmique.

7-2. Transformation isobare

La fig. 7-4 montre l'allure générale des isobares pour un gaz réel dans les diagrammes T-v, p-T, p-v et T-s.

Si un système parcourt une transformation isobare d'un état *1* à un état *2* et que les paramètres du système à l'état *1* soient connus,

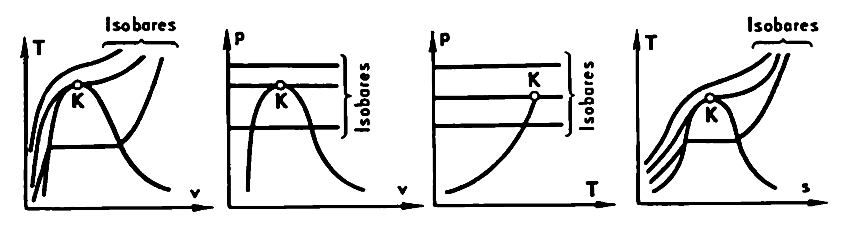


Fig. 7-4.

alors, pour déterminer les paramètres du système à l'état *2*, il est nécessaire de connaître l'un des paramètres correspondant au point *2* (le deuxième paramètre, la pression, est connu); les autres paramètres relatifs au point *2* peuvent être déterminés l'aide du diagramme d'état, de l'équation caractéristique d'état ou des tableaux des propriétés thermodynamiques de la substance de la même manière que dans le cas de la transformation isochore décrit plus haut.

Les paramètres d'état d'un gaz parfait sur l'isobare sont reliés par l'équation (1-15):

$$\frac{v_2}{v_1}=\frac{T_2}{T_1}.$$

Il résulte de cette relation que plus la température du gaz est élevée, plus son volume spécifique est grand (c'est-à-dire plus sa densité est faible). Lorsque la température croît, la valeur de v suivant l'isobare augmente d'autant plus vite que la pression est plus basse (cette relation découle de l'examen des isothermes du diagramme p-v).

Pour les gaz réels, les liquides et les solides l'échauffement s'accompagne aussi d'une dilatation thermique le long de l'isobare (excepté quelques domaines d'état anomaux pareils à celui de l'eau sous de basses températures, mentionné au paragraphe précédent). On sait qu'une même augmentation de température provoque une dilatation plus grande du gaz que des corps liquides ou solides; cela se voit, en particulier, sur les isobares de la fig. 7-4.

Le travail de détente du système dans une transformation isobare est déterminé par la relation suivante

$$l_{1\text{-}2}=\int_1^2 p\,dv=p\,(v_2-v_1). \qquad (7\text{-}11)$$

Appliquée à un gaz parfait, cette relation peut être écrite, compte tenu de (1-23), aussi sous la forme

$$l_{1\text{-}2}=R\,(T_2-T_1). \qquad (7\text{-}12)$$

La quantité de chaleur fournie au système au cours de son échauffement (ou cédée par le système lorsqu'il se refroidit) dans une transformation isobare se détermine de la façon suivante. De l'équation du premier principe de la thermodynamique écrite sous la forme (2-44)

$$dq = di - vdp,$$

il découle pour une transformation isobare ($dp = 0$) que

$$dq = di$$

et, par conséquent, la quantité de chaleur fournie au système lorsqu'il est chauffé de l'état *1* (de paramètres p, T_1) jusqu'à l'état *2* (de paramètres p, T_2) est égale à la différence des enthalpies i_1 et i_2 de ces états:

$$q_{2\text{-}1}=i_2\,(p,\ T_2)-i_1\,(p,\ T_1). \qquad (7\text{-}13)$$

Les valeurs de i_1 et i_2 nécessaires pour calculer q_{2-1} peuvent être trouvées soit dans les tables des propriétés thermodynamiques de la substance considérée, soit à l'aide des diagrammes d'état de cette substance.

La différence des enthalpies de deux états sur l'isobare peut être exprimée à son tour comme suit. De la relation évidente

$$i_2(p, T_2) - i_1(p, T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_p dT \tag{7-14}$$

et, compte tenu de (2-46), il vient

$$i_2(p, T_2) - i_1(p, T_1) = \int_{T_1}^{T_2} c_p\, dT. \tag{7-15}$$

Cela signifie que la relation (7-13) exprimant la quantité de chaleur dans la transformation isobare peut être mise sous la forme suivante :

$$q_{2\text{-}1} = \int_{T_1}^{T_2} c_p\, dT, \tag{7-16}$$

ou, ce qui revient au même,

$$q_{2\text{-}1} = c_p^{\text{moy}} (T_2 - T_1), \tag{7-17}$$

où c_p^{moy} est la chaleur spécifique moyenne dans l'intervalle de température compris entre T_1 et T_2.

Si c_p est indépendante de la température, on a

$$q_{2\text{-}1} = c_p (T_2 - T_1). \tag{7-18}$$

La variation d'entropie dans une transformation isobare, c'est-à-dire la différence des entropies correspondant aux états *1* et *2*, est donnée par la relation

$$s_2(p, T_2) - s_1(p, T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p dT \tag{7-19}$$

ou, compte tenu de (4-45),

$$s_2(p, T_2) - s_1(p, T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T}\, dT. \tag{7-20}$$

Dans le cas où la chaleur spécifique c_p ne dépend pas de la température dans l'intervalle de température considéré et, de ce fait, peut être sortie de sous le signe de l'intégrale de l'équation (7-20), on obtient

$$s_2(p, T_2) - s_1(p, T_1) = c_p \ln \frac{T_2}{T_1}. \tag{7-21}$$

Cette dernière relation montre que le long de l'isobare l'entropie varie en fonction de la température suivant une loi logarithmique. On comprend facilement pourquoi cette équation ressemble à l'équation

(7-10) qui exprime la différence des entropies le long de l'isochore ; la différence ne tient qu'au facteur précédant $\ln \frac{T_2}{T_1}$: dans un cas c'est la chaleur spécifique c_v à volume constant, dans l'autre, c'est la chaleur spécifique c_p à pression constante.

7-3. Transformation isotherme

L'allure générale des isothermes d'un gaz réel dans les diagrammes p-v, p-T, T-v et T-s est représentée sur la fig. 7-5. Lorsqu'on connaît les paramètres d'un état, on peut déterminer, sous réserve que l'on connaisse l'un d'eux, les paramètres d'un autre état se trouvant sur la même isotherme.

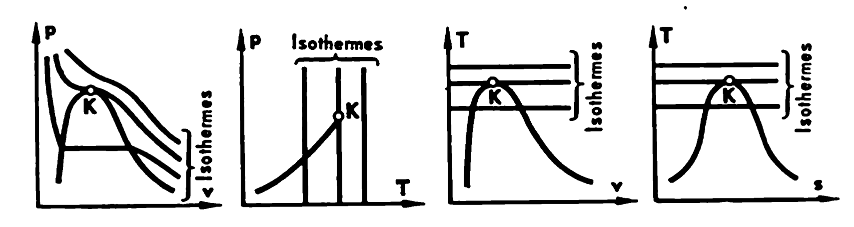


Fig. 7-5.

S'agissant d'un gaz parfait, nous avons montré dans le chap. 1 que les pressions et les volumes spécifiques étaient reliés en tout point de l'isotherme par l'équation de Boyle-Mariotte (1-17)

$$p_1v_1 = p_2v_2,$$

c'est-à-dire qu'à température constante le volume spécifique varie en fonction de la pression suivant une hyperbole.

Les isothermes des gaz réels et des corps liquides et solides ont une forme plus compliquée (fig. 7-5). Il importe de souligner que, comme il a été remarqué au chap. 5, $(\partial v/\partial p)_T$ ne peut être positive pour aucune substance et donc, une augmentation de la pression suivant une isotherme entraîne une diminution du volume spécifique.

Le travail de détente du système dans une transformation isotherme entre les points *1* et *2* de l'isotherme est déterminé à l'aide de la relation générale (3-1)

$$l_{1\text{-}2} = \int_{p_1}^{p_2} p\, dv.$$

Pour calculer cette intégrale, il est nécessaire de connaître la variation, en fonction du volume spécifique, de la pression sur l'isotherme soit à l'aide de l'équation d'état, soit directement à

partir des données expérimentales (dans ce dernier cas, l'intégrale est calculée par des méthodes numériques).

Pour un gaz parfait, on obtient de (3-1), compte tenu de (1-23),

$$l_{1\text{-}2} = RT \ln \frac{v_2}{v_1}. \tag{7-22}$$

L'équation de l'isotherme d'un gaz parfait peut être écrite aussi sous la forme suivante:

$$l_{1\text{-}2} = RT \ln \frac{p_1}{p_2} = p_1 v_1 \ln \frac{v_2}{v_1} = p_2 v_2 \ln \frac{v_2}{v_1} = p_1 v_1 \ln \frac{p_1}{p_2} = p_2 v_2 \ln \frac{p_1}{p_2}. \tag{7-22a}$$

La quantité de chaleur fournie au système (ou empruntée au système) dans une transformation isotherme est calculée à l'aide de la relation connue:

$$dq = T\, ds.$$

Puisque $T = \text{const}$, on a

$$q_{1\text{-}2} = T(s_2 - s_1), \tag{7-23}$$

où s_2 et s_1 sont les entropies pour les états *2* et *1*.

Si le gaz est parfait, en vertu de l'équation (2-37), on a

$$du = c_v dT,$$

et l'équation du premier principe de la thermodynamique (2-23) peut être écrite sous la forme:

$$dq = c_v dT + pdv. \tag{7-24}$$

D'où l'on déduit, si ce gaz parcourt une transformation isotherme ($dT = 0$), que

$$dp = pdv, \tag{7-25}$$

ce qui signifie que dans une transformation isotherme la quantité de travail effectué par le gaz parfait est égale à la quantité de chaleur qui lui est fournie:

$$q_{1\text{-}2} = l_{1\text{-}2}, \tag{7-26}$$

où $l_{1\text{-}2}$ est déterminé par les équations (7-22).

La variation d'entropie dans une transformation isotherme, c'est-à-dire la différence des entropies correspondant aux états *1* et *2*, se calcule de la manière suivante.

Sachant les pressions aux points *1* et *2*, de la relation

$$s_2(p_2, T) - s_1(p_1, T) = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T dp \tag{7-27}$$

et compte tenu de l'équation de Maxwell (4-22), on obtient

$$s_2(p_2, T) - s_1(p_1, T) = -\int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp. \tag{7-28}$$

Si l'on connaît les volumes spécifiques aux points *1* et *2*, alors de la relation

$$s_2(v_2, T) - s_1(v_1, T) = \int_{v_1}^{v_2} \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T dv \tag{7-29}$$

on déduit, compte tenu de l'équation de Maxwell (4-23):

$$s_2(v_2, T) - s_1(v_1, T) = \int_{v_1}^{v_2} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv. \tag{7-30}$$

Pour calculer les intégrales intervenant dans le second membre des équations (7-28) et (7-30) il est nécessaire de connaître les valeurs de $(\partial v/\partial T)_p$ ou $(\partial p/\partial T)_v$ de la substance considérée sur l'isotherme. Ces quantités peuvent être calculées soit à l'aide des équations d'état, soit par différentiation numérique ou graphique des données expérimentales sur les relations existant entre p, v et T.

Dans le cas des gaz parfaits les intégrales des équations (7-28) et (7-30) peuvent être calculées sans difficulté: puisque pour les gaz parfaits on a

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} \tag{7-31}$$

et

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v}, \tag{7-32}$$

ce qui découle avec évidence de l'équation (1-23), on obtient de (7-28) et (7-30):

$$s_2(p_2, T) - s_1(p_1, T) = R \ln \frac{p_1}{p_2}; \tag{7-33}$$

$$s_2(v_2, T) - s_1(v_1, T) = R \ln \frac{v_2}{v_1}. \tag{7-34}$$

Avant de clore ce paragraphe, voyons quelle sera la chaleur spécifique dans une transformation isotherme. De la définition même de la chaleur spécifique il découle que dans une transformation isotherme, où l'apport (ou l'enlèvement) de chaleur au système n'en-

traîne pas une variation de température du système, la chaleur spécifique c_T est infiniment grande

$$c_T = \pm \infty \tag{7-35}$$

(le signe plus correspond à l'apport et le signe moins à l'enlèvement de chaleur au système).

7-4. Transformation adiabatique

On appelle transformation adiabatique une transformation thermodynamique au cours de laquelle le système est soustrait à toute action calorifique, c'est-à-dire telle que

$$dq = 0. \tag{7-36}$$

Un système thermodynamique qui parcourt une transformation adiabatique peut être imaginé sous forme d'un volume délimité par une enveloppe possédant une isolation thermique parfaite, c'est-à-dire ne permettant aucun échange de chaleur. Une telle enveloppe est dite adiabatique.

Dans les conditions réelles, une transformation est adiabatique lorsque le système est muni d'une bonne isolation thermique ou lorsque la détente (la compression) du gaz a lieu si rapidement qu'il ne se produit pratiquement aucun échange de chaleur entre le gaz et le milieu extérieur.

Puisqu'en vertu de l'équation (3-121) on a pour une transformation réversible

$$dq = T\,ds,$$

on obtient, compte tenu de (7-36), pour une transformation adiabatique réversible :

$$ds = 0, \tag{7-37}$$

ce qui signifie que l'entropie du système reste constante. En d'autres termes, une transformation adiabatique réversible est en même temps une transformation isentropique.

Nous avons sciemment souligné qu'il s'agit d'une transformation adiabatique réversible parce qu'une transformation adiabatique peut être aussi irréversible. Considérons, par exemple, l'écoulement d'un gaz réel dans un tube rugueux muni d'une isolation thermique parfaite interdisant tout échange de chaleur à travers les parois du tube. Dans ce cas, l'écoulement du gaz sera adiabatique, étant donné qu'il ne reçoit ni ne cède aucune quantité de chaleur. L'écoulement du gaz réel dans le tube rugueux s'accompagnant toujours d'un frottement qui provoque une dissipation de l'énergie du fluide en écoulement, cette transformation est irréversible et en tant que telle elle entraîne une augmentation de l'entropie du système. Pour les transformations irréversibles on a l'inégalité suivante :

$$T\,ds > dq.$$

Dans le cas d'une transformation adiabatique irréversible que nous considérons $dq = 0$, mais $ds > 0$. Il en résulte que cette transformation n'est pas isentropique.

Ainsi, on peut dire que toute transformation isentropique d'un système isolé est adiabatique, mais la réciproque n'est pas vraie (seules les transformations adiabatiques réversibles sont isentropiques).

Dans le présent paragraphe nous n'allons étudier que des transformations adiabatiques réversibles ($ds = 0$).

Considérons maintenant les relations qui lient les paramètres des divers états dans une transformation adiabatique réversible.

A cet effet, établissons l'équation différentielle d'une transformation isentropique.

Les équations thermodynamiques générales

$$T\,ds = du + p\,dv$$

et

$$T\,ds = di - v\,dp$$

appliquées à une transformation isentropique ($ds = 0$) prennent la forme suivante

$$du = -p\,dv; \tag{7-38}$$

$$di = v\,dp, \tag{7-39}$$

d'où

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s = -p; \tag{7-40}$$

$$\left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_s = v. \tag{7-41}$$

A l'aide de ces relations il n'est pas difficile d'obtenir la relation suivante

$$\left(\frac{\partial i}{\partial u}\right)_s = -\frac{v}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s. \tag{7-42}$$

Cette relation n'est autre que l'équation différentielle d'une transformation isentropique. Elle exprime la variation des grandeurs calorifiques (i et u) du système en fonction de ses grandeurs thermiques (p et v) dans une transformation isentropique.

Introduisons la désignation suivante

$$k = \left(\frac{\partial i}{\partial u}\right)_s. \tag{7-43}$$

La grandeur k s'appelle *exposant de la transformation isentropique* (ou *exposant isentropique*). Compte tenu de cette désignation, la relation (7-42) prend la forme

$$-\frac{v}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = k. \tag{7-44}$$

Le premier membre de l'équation (7-44) peut être transformé comme suit:

$$-\frac{v}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = -\left(\frac{\partial \ln p}{\partial \ln v}\right)_s,$$

et l'équation (7-44) peut alors s'écrire

$$d \ln p = -kd \ln v. \tag{7-45}$$

Cette équation différentielle établit une relation entre p et v dans une transformation isentropique.

En intégrant cette relation entre les points *1* et *2* sur la ligne isentropique, on obtient:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\int_{v_2}^{v_3} kd \ln v. \tag{7-46}$$

Si dans l'intervalle considéré de variation de l'état du système (entre les points *1* et *2*), l'exposant isentropique k reste inchangé, il peut être sorti de sous le signe de l'intégrale si bien que l'équation (7-46) prend la forme

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -k \ln \frac{v_2}{v_1} \tag{7-47}$$

ou, ce qui revient au même,

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = k \ln \frac{v_1}{v_2}. \tag{7-47a}$$

A son tour, cette dernière relation peut être mise sous la forme

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \ln \frac{v_1^k}{v_2^k}, \tag{7-48}$$

d'où l'on obtient

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{v_1^k}{v_2^k} \tag{7-49}$$

et

$$p_1 v_1^k = p_2 v_2^k. \tag{7-50}$$

En procédant de la même façon, c'est-à-dire en faisant passer le système, suivant une isentropique, dans un troisième état caractérisé par les paramètres p_3 et v_3, on montrerait que

$$p_1 v_1^k = p_2 v_2^k = p_3 v_3^k = \text{const.}$$

Ainsi, pour chaque état du système parcourant une transformation isentropique (à condition que l'exposant isentropique k reste constant) on a

$$pv^k = \text{const.} \tag{7-51}$$

On appelle cette relation *équation de l'adiabatique de Poiss n.*

Si l'exposant isentropique k varie lorsque le système change d'état et qu'on connaisse la variation de k le long de la ligne isentropique, alors pour trouver la valeur de p_2 à partir des valeurs connues de p_1, v_1 et v_2, il est nécessaire de calculer l'intégrale du second membre de l'équation (7-46) par des méthodes numériques en partant des valeurs connues de k.

On peut utiliser la valeur moyenne (dans l'intervalle d'états considéré) de l'exposant isentropique * k_{moy}. Dans ce dernier cas, en appliquant une méthode analogue à celle décrite plus haut, on obtient de l'équation (7-46) :

$$pv^{k_{moy}} = \text{const.} \tag{7-51a}$$

Il convient de remarquer que les équations de la transformation isentropique (7-51) ou (7-51a) sont applicables aussi bien aux gaz qu'aux liquides et aux solides (en les déduisant nous n'avons fait aucune supposition quant à la composition du système effectuant une transformation isentropique).

L'exposant isentropique k (qui peut être employé lui-même comme un paramètre d'état) prend une valeur sensiblement différente

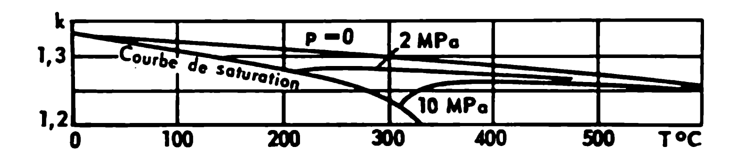


Fig. 7-6.

pour les diverses phases de l'état de la substance. Ainsi pour les corps solides et liquides k est très grand et subit une importante variation avec la température. Pour l'eau à t = 0 °C, k = 3 602 000 tandis qu'à t = 50 °C, k = 187 000 et à t = 100 °C, k = 22 300. Pour les gaz et les vapeurs k varie (diminue) facilement avec la température ; pour la plupart des gaz il est compris entre 1,3 et 1,7 ; k varie fortement seulement au voisinage de la courbe limite. La fig. 7-6 représente les valeurs de l'exposant isentropique k pour la vapeur d'eau.

Quant à l'exposant isentropique k d'un gaz parfait, on le détermine comme suit. L'équation (7-44)

$$k = -\frac{v}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s,$$

---

* La valeur moyenne de k est donnée par la relation suivante:

$$k_{moy} = \frac{\int_{v_1}^{v_2} k d \ln v}{\ln \frac{v_2}{v_1}}. \tag{7-52}$$

compte tenu de la relation (4-59)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = \frac{c_p}{c_v}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T,$$

peut s'écrire sous la forme:

$$k = -\frac{v}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \frac{c_p}{c_v}. \qquad (7\text{-}53)$$

Puisque pour les gaz parfaits on a d'après l'équation de Clapeyron

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{p}{v}, \qquad (7\text{-}54)$$

l'équation (7-53) prend la forme suivante:

$$k_{\text{par}} = \frac{c_p}{c_v}. \qquad (7\text{-}55)$$

Etant donné que pour un gaz parfait conformément à l'équation (2-54) on a

$$c_p = c_v + R,$$

de la relation (7-55) on déduit

$$k_{\text{par}} = 1 + \frac{R}{c_v}. \qquad (7\text{-}56)$$

On sait que les chaleurs spécifiques d'un gaz parfait ne varient que très peu avec la température, de sorte que la valeur de k_{par} peut être considérée, avec une précision élevée, comme pratiquement indépendante de la température. On sait par ailleurs que la chaleur spécifique molaire à volume constant μc_v d'un gaz parfait est approximativement égale à 13 kJ/(kmole·K) $\approx$ 3 kcal/(kmole·K) pour un gaz parfait monoatomique, à 21 kJ/(kmole·K) $\approx$ 5 kcal/(kmole·K) pour un gaz parfait diatomique et à 29 kJ/(kmole·K) $\approx$ $\approx$ 7 kcal/(kmole·K) pour des gaz parfaits triatomiques et polyatomiques. Puisque $\mu R \approx$ 8,3 kJ/(kmole·K) $\approx$ 2 kcal/(kmole·K), la relation (7-56) permet d'obtenir les valeurs approximatives suivantes pour l'exposant isentropique k d'un gaz parfait:

monoatomique	1,67
diatomique	1,40
triatomique et polyatomique	1,29

Pour l'air se trouvant à l'état de gaz parfait l'exposant isentropique est égal approximativement à 1,35.

Nous avons montré plus haut que pour deux points quelconques de l'isentropique les valeurs de p et v sont reliées par l'équation (7-50)

$$p_1 v_1^k = p_2 v_2^k,$$

où k, l'exposant isentropique, est constant dans l'intervalle des états entre les points *1* et *2*; si k est variable dans cet intervalle, on doit faire intervenir dans l'équation (7-50) sa valeur moyenne k_{moy} pour cet intervalle.

Quant à la relation qui lie les températures T_1 et T_2 en deux points quelconques de la ligne isentropique, on peut l'établir de la manière suivante.
De la relation

$$T_2(s,\ p_2)-T_1(s,\ p_1)=\int_{p_1}^{p_2}\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s dp, \tag{7-57}$$

compte tenu du fait que

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s=-\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T \tag{7-58}$$

et des équations (4-45) et (4-22), il vient

$$T_2(s,\ p_2)-T_1(s,\ p_1)=\int_{p_1}^{p_2}\frac{T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{c_p}dp. \tag{7-59}$$

Pour pouvoir calculer la valeur de T_2 d'après une valeur connue de T_1 à l'aide de cette dernière équation, il est nécessaire de connaître les valeurs de $(\partial v/\partial T)_p$ et de c_p. Ce calcul est compliqué par le fait que la grandeur T se trouve

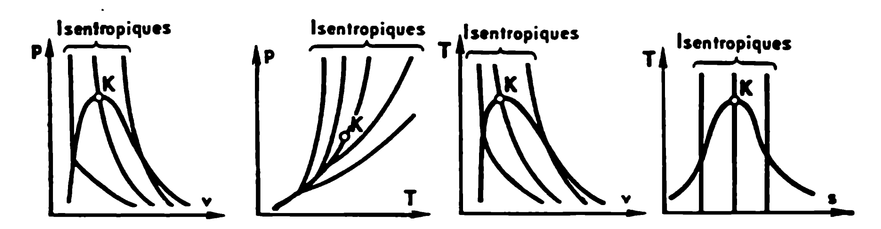


Fig. 7-7.

sous le signe de l'intégrale. Pour faciliter la détermination de différents paramètres dans une transformation isentropique, on trace souvent dans les diagrammes d'état, outre les isobares, isothermes et isochores, des lignes d'égale entropie. La figure 7-7 représente les lignes isentropiques dans les diagrammes p-v, p-T et T-v.

Si un gaz parfait subit une transformation isentropique, l'équation (7-50) permet d'obtenir des relations entre T et v ainsi qu'entre T et p sur la ligne isentropique. En effet, puisque pour un gaz parfait

$$p=\frac{RT}{v},$$

on obtient de (7-50)

$$T_1 v_1^{k-1} = T_2 v_2^{k-1}, \tag{7-60}$$

c'est-à-dire

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{k-1}; \tag{7-60a}$$

ensuite, en portant dans (7-50)

$$v = \frac{RT}{p},$$

on obtient

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}. \tag{7-61}$$

De l'équation (7-61) il découle que la diminution de la pression le long de la ligne isentropique entraîne celle de la température du gaz parfait. Quant au gaz réel, il résulte de l'équation (7-59), puisqu'on a constamment $c_p > 0$ et dans la plupart des cas* $(\partial v/\partial T)_p > 0$, que l'intégrale intervenant dans le second membre de cette équation est positive et, par conséquent, si $p_1 < p_2$ on a aussi $T_1 < T_2$. Ainsi, au cours d'une détente isentropique (transformation adiabatique réversible), la substance se refroidit. Nous verrons par la suite que la détente adiabatique réversible est un procédé efficace de refroidissement des gaz.

Le **travail de détente** du système dans une transformation isentropique se calcule de la façon suivante. De l'équation (2-23)

$$dq = du + p\,dv$$

il est évident que pour toute transformation adiabatique ($dq = 0$), y compris une transformation adiabatique réversible (ou isentropique), on a

$$p\,dv = -du, \tag{7-62}$$

et par conséquent, conformément à l'équation (3-1)

$$l_{1\text{-}2} = \int_1^2 p\,dv, \tag{3-1a}$$

on obtient pour le travail de détente dans une transformation adiabatique :

$$l_{1\text{-}2} = u_1 - u_2. \tag{7-63}$$

* Rappelons que la quantité $(\partial v/\partial T)_p$ peut prendre tout de même une valeur négative mais très rarement (par exemple, pour l'eau dans le domaine anomal des densités sous de basses températures). Dans ce dernier cas, l'augmentation de p le long de l'isentropique provoque une diminution de T, comme cela découle de l'équation (7-59).

On voit donc que dans une transformation adiabatique le travail de détente du système est effectué aux dépens de l'énergie interne du système. Cela est parfaitement compréhensible puisqu'au cours d'une transformation adiabatique le système ne reçoit aucune chaleur de l'extérieur et la seule source d'énergie à effectuer un travail est l'énergie interne du système lui-même.

L'équation (7-63) est valable pour une transformation adiabatique aussi bien réversible, c'est-à-dire isentropique, qu'irréversible. Quant aux équations données plus loin, elles ne sont applicables qu'aux transformations isentropiques, vu que pour les déduire on fait appel à la notion d'exposant isentropique qui n'a de sens que dans le cas de ces transformations.

La relation qui donne le travail $l_{1\text{-}2}$ dans une transformation isentropique peut être représentée aussi sous une autre forme. Pour la ligne isentropique, conformément à l'équation (7-50), on a

$$p = \frac{p_1 v_1^k}{v^k}; \tag{7-64}$$

en portant cette valeur de p dans l'équation (3-1a), on obtient

$$l_{1\text{-}2} = \int_1^2 \frac{p_1 v_1^k}{v^k} dv \tag{7-65}$$

et en intégrant (sans perdre de vue que $p_1 v_1^k$ est une grandeur constante), il vient

$$l_{1\text{-}2} = \frac{p_1 v_1}{k-1}\left[1 - \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{k-1}\right] \tag{7-66}$$

ou, compte tenu de (7-50),

$$l_{1\text{-}2} = \frac{p_1 v_1}{k-1}\left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}\right]. \tag{7-67}$$

Il convient de souligner que les équations (7-66) et (7-67) ne peuvent être utilisées pour le calcul de $l_{1\text{-}2}$ que dans le cas où l'exposant isentropique k reste constant dans l'intervalle des paramètres d'état compris entre les points *1* et *2*. Si k varie et qu'on veuille se servir des équations (7-66) et (7-67) pour ce calcul, il faut prendre la valeur moyenne k_{moy} dans cet intervalle de paramètres.

Dans le cas d'un gaz parfait, l'équation utilisée pour le calcul du travail de détente peut être mise sous une autre forme. Puisque pour un gaz parfait

$$p_1 v_1 = RT_1,$$

les équations (7-66) et (7-67) deviennent :

$$l_{1\text{-}2} = \frac{RT_1}{k-1}\left[1 - \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{k-1}\right] \tag{7-68}$$

$$l_{1\text{-}2}=\frac{RT_1}{k-1}\left[1-\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}\right]. \qquad (7\text{-}69)$$

Du fait que pour un gaz parfait, conformément à l'équation (7-60a), on a dans une transformation isentropique

$$\left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{k-1}=\frac{T_2}{T_1},$$

il vient de (7-68)

$$l_{1\text{-}2}=\frac{R}{k-1}(T_1-T_2), \qquad (7\text{-}70)$$

et de (7-66)

$$l_{1\text{-}2}=\frac{p_1v_1}{k-1}\left(1-\frac{T_2}{T_1}\right), \qquad (7\text{-}71)$$

d'où

$$l_{1\text{-}2}=\frac{1}{k-1}(p_1v_1-p_2v_2) \qquad (7\text{-}72)$$

$\left(\text{vu que } \frac{p_1v_1}{T_1}T_2=RT_2=p_2v_2\right)$.

Etant donné que pour un gaz parfait l'énergie interne ne dépend que de la température et qu'elle est indépendante du volume, en utilisant l'équation (2-37), on a

$$du=c_v\,dT$$

et, par conséquent,

$$u_1(s,\ T_1)-u_2(s,\ T_2)=\int_{T_2}^{T_1}c_v\,dT. \qquad (7\text{-}73)$$

Ainsi, d'après l'équation (7-63), on obtient

$$l_{1\text{-}2}=\int_{T_1}^{T_2}c_v\,dT. \qquad (7\text{-}74)$$

Si l'on néglige les variations de la chaleur spécifique c_v du gaz parfait en fonction de la température ou si l'on emploie la notion de chaleur spécifique moyenne dans l'intervalle de température considéré, l'équation (7-74) peut être mise sous la forme suivante:

$$l_{1\text{-}2}=c_v(T_1-T_2). \qquad (7\text{-}75)$$

Soulignons une fois de plus que les équations (7-63), (7-66) et (7-67) sont applicables aussi bien aux substances réelles qu'aux gaz parfaits, alors que les équations (7-68) à (7-75) ne sont vraies que pour les gaz parfaits.

La quantité de chaleur fournie au système dans une transformation isentropique est nulle:

$$q_{2\text{-}1} = 0; \quad dq = 0. \qquad (7\text{-}76)$$

La variation d'entropie dans une transformation isentropique est également nulle. Il est évident que la chaleur spécifique dans une transformation isentropique est nulle:

$$c_s = \text{const} = 0. \qquad (7\text{-}77)$$

Cette conclusion est évidente: si le système est le siège d'une transformation adiabatique, la température du système se modifie bien qu'aucune chaleur ne soit fournie au système.

7-5. Transformations polytropiques

On appelle transformations polytropiques des transformations thermodynamiques satisfaisant à l'équation

$$pv^n = \text{const} \qquad (7\text{-}78)$$

pour une valeur de n arbitraire, constante pour la transformation considérée.

La grandeur n porte le nom d'*exposant polytropique*. L'exposant polytropique peut prendre dans les diverses transformations polytropiques n'importe quelle valeur entre $+\infty$ et $-\infty$.

La courbe représentative d'une transformation polytropique dans un diagramme d'état porte le nom de ligne *polytropique*.

La notion de transformation polytropique a été introduite dans la thermodynamique par analogie avec la notion de transformation adiabatique. L'équation de la transformation polytropique (7-78) rappelle celle de la transformation adiabatique (7-51); il existe cependant une différence fondamentale entre ces équations, différence qui réside dans le fait que l'exposant isentropique (adiabatique) k est, en général, variable tandis que la notion de transformation polytropique elle-même repose sur l'hypothèse que l'exposant polytropique n est constant. Dans la transformation polytropique la chaleur peut être fournie ou empruntée au système.

La notion de transformation polytropique est employée essentiellement dans l'étude des processus de compression et de détente dans les moteurs à gaz; les transformations polytropiques s'avèrent bien souvent très commodes pour l'approximation des transformations réelles dans les moteurs à gaz. Les processus réels de compression dans les moteurs à gaz et dans les compresseurs ne sont souvent ni adiabatiques ni isothermes, mais occupent une position intermédiaire entre ces deux types de transformation. C'est pourquoi, dans la

pratique, les valeurs de l'exposant polytropique n sont comprises entre 1 * et k.

L'équation (7-78) peut s'écrire sous la forme

$$p_1 v_1^n = p_2 v_2^n$$

pour des points quelconques de la ligne polytropique.

Si la transformation polytropique s'effectue dans un gaz parfait, on déduit aisément de l'équation (7-78) et de l'équation de Clapeyron les relations suivantes

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{n-1} \tag{7-79}$$

et

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}}. \tag{7-80}$$

Tout comme l'équation (7-78), ces dernières équations établissent des relations entre p, v et T en deux points quelconques de la ligne polytropique; l'équation (7-78) est valable aussi bien pour les gaz réels que pour les gaz parfaits, alors que les équations (7-79) et (7-80) ne sont applicables qu'aux gaz parfaits.

Outre les raisons purement techniques mentionnées plus haut, l'emploi de la notion de transformation polytropique présente un grand intérêt au point de vue des méthodes d'analyse. La notion de transformation polytropique généralise toutes les autres transformations thermodynamiques connues; il n'est pas difficile de montrer que les transformations isochore, isobare, isotherme et adiabatique sont des cas particuliers des transformations polytropiques.

En effet, de l'équation (7-78) il découle avec évidence qu'une transformation polytropique d'exposant $n = 0$ est une transformation isobare ordinaire:

$$p = \text{const.}$$

De l'équation (7-78) écrite sous la forme

$$p^{\frac{1}{n}} v = \text{const},$$

il est clair qu'une transformation polytropique d'exposant $n = \pm \infty$ est une transformation isochore:

$$v = \text{const.}$$

* De l'équation (7-78) il découle que pour $n = 1$ cette équation dégénère en équation de Boyle-Mariotte pour la transformation isotherme d'un gaz parfait ($pv = \text{const}$).

L'équation de la transformation polytropique d'exposant $n = k$ se transforme en équation de l'adiabatique de Poisson

$$pv^k = \text{const.}$$

Et, enfin, l'équation de la transformation polytropique avec l'exposant $n = 1$ n'est rien d'autre que l'équation du gaz parfait

$$pv = \text{const.}$$

Soulignons que cette équation n'est applicable qu'à la transformation isotherme d'un gaz parfait; il est impossible, à partir de l'équation de la transformation polytropique (7-78), d'obtenir une équation de l'isotherme pour un gaz réel. Certes, la transformation d'un gaz réel pour $n = 1$ est possible, mais cette transformation n'est pas isotherme.

Fig. 7-8.

La fig. 7-8 représente les courbes des différentes transformations polytropiques dans un diagramme p-v.

Le travail de détente effectué par le système au cours d'une transformation polytropique entre les points *1* et *2* se calcule à l'aide de l'équation (3-1):

$$l_{1\text{-}2} = \int_1^2 p\,dv.$$

Puisque pour la courbe polytropique on a, en vertu de la relation (7-78),

$$p = \frac{p_1 v_1^n}{v^n}, \tag{7-81}$$

alors, en intégrant l'expression donnant $l_{1\text{-}2}$ (sans perdre de vue que la quantité $p_1 v_1^n$ est constante), on obtient la relation suivante pour le travail de détente dans une transformation polytropique

$$l_{1\text{-}2} = \frac{p_1 v_1}{n-1}\left[1 - \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{n-1}\right] \tag{7-82}$$

ou, ce qui revient au même,

$$l_{1\text{-}2} = \frac{p_1 v_1}{n-1}\left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}}\right]. \tag{7-83}$$

Dans le cas d'un gaz parfait, les équations (7-82) et (7-83) peuvent être mises sous la forme suivante:

$$l_{1\text{-}2}=\frac{RT_1}{n-1}\left[1-\left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{n-1}\right]; \tag{7-84}$$

$$l_{1\text{-}2}=\frac{RT_1}{n-1}\left[1-\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}}\right]; \tag{7-85}$$

$$l_{1\text{-}2}=\frac{R}{n-1}(T_1-T_2); \tag{7-86}$$

$$l_{1\text{-}2}=\frac{p_1v_1}{n-1}\left(1-\frac{T_2}{T_1}\right); \tag{7-87}$$

$$l_{1\text{-}2}=\frac{1}{n-1}(p_1v_1-p_2v_2). \tag{7-88}$$

Les équations (7-82) et (7-83) sont applicables aux transformations polytropiques aussi bien des gaz parfaits que des gaz réels, tandis que les équations (7-84) à (7-88) ne sont valables que pour les transformations des gaz parfaits.

La quantité de chaleur fournie (ou empruntée) au système au cours de la transformation polytropique est déterminée par la méthode suivante. On obtient la valeur de q à l'aide de l'équation du premier principe de la thermodynamique:

$$q_{2\text{-}1}=(u_2-u_1)+l_{1\text{-}2},$$

en calculant le travail de détente du système [à l'aide des équations (7-82) ou (7-83)] et en déterminant la variation de l'énergie interne du système dans la transformation polytropique entre les points *1* et *2*.

La différence des énergies internes du système aux points *1* et *2* est déterminée par le procédé habituel. En intégrant la relation (2-29)

$$du=\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT+\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv$$

dans l'intervalle d'état compris entre les points *1* et *2* sur la ligne polytropique et en tenant compte de ce que

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v=c_v$$

et

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v-p$$

en vertu des relations (2-31) et (4-25), on obtient finalement:

$$u_2(T_2,\ v_2)-u_1(T_1,\ v_1)=\int_{T_1}^{T_2}c_v\,dT+\int_{v_1}^{v_2}\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v-p\right]dv. \tag{7-89}$$

Les calculs effectués à l'aide de cette équation exigent la connaissance des paramètres des deux points de la ligne polytropique, soit T_1 et v_1, T_2 et v_2.

Si la transformation polytropique s'effectue dans un gaz parfait (à remarquer que l'approximation du gaz parfait est satisfaisante dans les calculs d'ingénieur de toute une série de transformations polytropiques dans les moteurs à gaz et dans les compresseurs), les équations permettant le calcul de q_{2-1} peuvent être mises sous une forme plus simple. En effet, puisque pour un gaz parfait $(\partial u/\partial v)_T = 0$, on a

$$u_2 - u_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_v\, dT ; \tag{7-90}$$

si la variation de la chaleur spécifique c_v du gaz parfait en fonction de la température est négligeable, on peut écrire:

$$u_2 - u_1 = c_v (T_2 - T_1). \tag{7-91}$$

Utilisons maintenant l'équation (2-18) pour calculer q_{2-1}. En portant dans cette équation la valeur de $u_2 - u_1$ tirée de l'équation (7-91) et la valeur de l_{1-2} donnée par l'équation (7-86), on obtient

$$q_{2\text{-}1} = \left(\frac{R}{n-1} - c_v\right)(T_1 - T_2). \tag{7-92}$$

Puisque, en vertu de l'équation de Mayer,

$$c_p - c_v = R,$$

il vient

$$q_{2\text{-}1} = c_v \frac{\frac{c_p}{c_v} - n}{n-1} (T_1 - T_2). \tag{7-93}$$

On a montré au par. 7-4 que le rapport des chaleurs spécifiques c_p et c_v dans le cas des gaz parfaits n'était autre que l'exposant isentropique [cf. (7-55)]

$$k_{\text{par}} = \frac{c_p}{c_v}.$$

L'expression (7-93) prend donc la forme

$$q_{2\text{-}1} = c_v \frac{k-n}{n-1} (T_1 - T_2). \tag{7-94}$$

Cette relation exprime la quantité de chaleur fournie (ou empruntée au gaz parfait) au cours d'une transformation polytropique.

D'après la définition générale de la chaleur spécifique (1-69),

$$c_x = \frac{dq_x}{dT},$$

et la chaleur spécifique dans une transformation polytropique peut être déterminée comme suit :

$$c_n = \frac{dq_n}{dT}. \tag{7-95}$$

Il est évident que

$$dq = c_n \, dT \tag{7-96}$$

et

$$q_{2\text{-}1} = \int_1^2 c_n \, dT. \tag{7-97}$$

Si la chaleur spécifique c_n est constante dans l'intervalle de paramètres considéré entre les points *1* et *2*, l'équation (7-97) permet d'obtenir l'équation suivante pour le calcul de la quantité de chaleur fournie au système au cours de la transformation polytropique

$$q_{2\text{-}1} = c_n (T_2 - T_1). \tag{7-98}$$

Il est intéressant de remarquer que puisque pour un gaz parfait, sous réserve que sa chaleur spécifique ne varie pas avec la température, on a

$$u_2 - u_1 = c_v (T_2 - T_1)$$

[voir l'équation (7-91)], alors de cette relation et de l'équation (7-98) on déduit que

$$\frac{u_2 - u_1}{q_{2\text{-}1}} = \frac{c_v}{c_n}. \tag{7-99}$$

Dans le cas considéré, si la chaleur spécifique d'un gaz parfait est indépendante de la température, le rapport c_v/c_n reste constant dans la transformation polytropique donnée, et, par conséquent, en vertu de (7-99)

$$\frac{\Delta u}{q_{2\text{-}1}} = \text{const.} \tag{7-100}$$

La comparaison des équations (7-94) et (7-98) nous permet de conclure que l'expression $c_v (n - k)/(n - 1)$ intervenant dans le second membre de l'équation (7-94) n'est autre que la chaleur spécifique d'un gaz parfait dans la transformation polytropique

$$c_n = c_v \frac{n-k}{n-1}. \tag{7-101}$$

Analysons la relation obtenue en vue de l'appliquer au calcul de la chaleur spécifique polytropique d'un gaz parfait.

De (7-101) on obtient pour $n = 0$:

$$c_n = c_v k$$

ou, compte tenu de (7-55),

$$c_n = c_p;$$

le résultat obtenu est parfaitement compréhensible: on a montré plus haut que la ligne polytropique d'exposant $n = 0$ est une isobare.

Pour $n = \infty$, l'équation (7-101), écrite sous la forme

$$c_n = c_v \frac{1 - \frac{k}{n}}{1 - \frac{1}{n}},$$

permet d'obtenir:

$$c_n = c_v,$$

ce qui est aussi évident, puisque la ligne polytropique d'exposant $n = \infty$ est une isochore.

Pour $n = 1$ le dénominateur du second membre de la relation (7-101) est nul et, par conséquent,

$$c_n = \pm\infty;$$

rappelons que c'est dans la transformation isotherme que la chaleur spécifique est infiniment grande.

Enfin, pour $n = k$, on obtient:

$$c_n = 0,$$

c'est-à-dire la chaleur spécifique de la transformation adiabatique.

Il est intéressant de remarquer que de la relation (7-101) il découle que la chaleur spécifique c_n est négative pour $1 < n < k$.

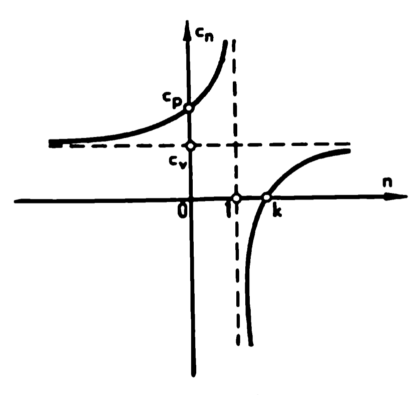


Fig. 7-9.

Au cours de ces transformations le gaz qui se détend produit un travail qui est bien plus grand que la quantité de chaleur fournie au gaz pendant la détente. Dans ce cas, pour effectuer un travail, en plus de la chaleur qui lui est fournie le gaz dépense une partie de son énergie interne. La chaleur apportée au gaz est intégralement transformée en travail, la diminution de l'énergie interne du gaz provoque même une baisse de sa température. Nous sommes donc en présence d'une transformation bien particulière: la température du système diminue malgré un apport de chaleur. En partant de la définition générale de la chaleur spécifique

$$c_n = \frac{dq_n}{dT}$$

nous pouvons conclure que la chaleur spécifique d'une telle transformation polytropique est négative. La fig. 7-9 représente les varia-

tions de la chaleur spécifique c_n de la transformation polytropique en fonction de l'exposant polytropique n.

La variation d'entropie du système au cours de transformation polytropique, c'est-à-dire la différence des entropies correspondant aux points *1* et *2* sur la ligne polytropique est donnée par la relation

$$s_2 - s_1 = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_n dT. \qquad (7\text{-}102)$$

Comme de toute évidence

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_n = \frac{c_n}{T}, \qquad (7\text{-}103)$$

l'équation (7-102) prend la forme suivante

$$s_2 - s_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_n}{T} dT. \qquad (7\text{-}104)$$

Si la chaleur spécifique c_n de la transformation polytropique est constante dans l'intervalle considéré de paramètres d'état, l'équation (7-104) devient

$$s_2 - s_1 = c_n \ln \frac{T_2}{T_1}. \qquad (7\text{-}105)$$

On voit donc que dans la transformation polytropique l'entropie varie en fonction de la température suivant une loi logarithmique *.

Pour pouvoir déterminer la valeur de l'exposant polytropique pour une transformation concrète d'un gaz, il importe de disposer de données expérimentales relatives à cette transformation. Le procédé le plus commode consiste à utiliser la courbe de la transformation dans le diagramme p-v. En prenant les logarithmes de l'équation de la polytropique

$$p_1 v_1^n = p_2 v_2^n,$$

on obtient

$$n = \frac{\lg p_1 - \lg p_2}{\lg v_2 - \lg v_1}. \qquad (7\text{-}106)$$

---

* L'équation (7-105) et la manière dont elle a été déduite ne sont pas applicables à une transformation avec $n = 1$ (transformation isotherme); en effet, une indétermination de la forme $\infty \cdot 0$ apparaît alors dans le second membre de l'équation (7-105).

Dans le diagramme p-v à l'échelle logarithmique (fig. 7-10) la courbe représentative de la transformation affecte la forme d'une droite, et il est aisé de trouver la valeur de n. De la relation (7-106) il découle que n représente la pente de cette droite dans le diagramme logarithmique p-v. Si la courbe de transformation n'est pas une droite dans le diagramme logarithmique p-v, il convient de la découper dans le diagramme lg p-lg v en plusieurs portions rectilignes, de trouver la valeur de n pour chacune de ces portions et de calculer ensuite la valeur moyenne de n. Après avoir déterminé la valeur de n pour une transformation réelle donnée, nous pouvons employer les équations obtenues plus haut en vue de calculer le travail de détente l_{1-2}, la chaleur q_{2-1}, la température en n'importe quel point de la transformation, etc.

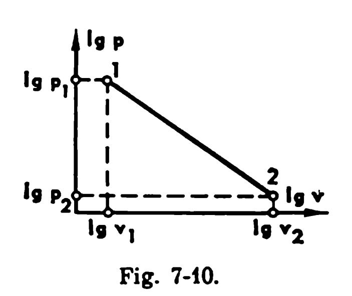


Fig. 7-10.

7-6. Laminage. Effet Joule-Thomson

Nous savons par expérience que lorsqu'un jet de gaz ou de liquide s'écoulant le long d'un tube ou d'un autre conduit rencontre un obstacle qui provoque un rétrécissement brusque de la section transversale du jet et si ensuite la section du jet augmente, alors la pression du gaz (du liquide) est toujours plus petite en aval qu'en amont de cet obstacle. Un tel obstacle est appelé résistance locale.

L'effet de diminution de la pression du jet de fluide moteur s'écoulant à travers des rétrécissements du conduit porte le nom de *laminage*.

Le laminage est un phénomène fréquent en pratique : l'écoulement de l'eau à travers un robinet partiellement ouvert ou le passage de l'air à travers un registre partiellement ouvert. Dans les deux cas l'effet produit par le dispositif à étranglement (robinet ou registre) se manifeste par une diminution de la pression en aval de l'étranglement.

Recherchons les lois qui régissent le phénomène de laminage.

Au point de vue physique, la chute de pression en aval d'une résistance locale s'explique par la dissipation du flux d'énergie pour vaincre cette résistance locale.

Considérons l'écoulement d'un gaz (d'un liquide) le long d'un tube présentant une résistance locale, un diaphragme par exemple (fig. 7-11).

Supposons que la section du tube est la même en amont et en aval du diaphragme, ce qui nous permettra de négliger la variation de l'énergie cinétique du fluide en écoulement.

Au cours du laminage, le fluide moteur peut recevoir de la chaleur. Envisageons, en premier lieu, un écoulement à travers un étrangle-

ment, tel que le fluide ne subisse aucune action calorifique, autrement dit, un laminage adiabatique. Admettons que les parois du tube sont entourées d'une isolation thermique parfaite excluant tout échange de chaleur avec le milieu extérieur.

Considérons une masse de gaz comprise, à un instant donné, entre la section *I* en amont de la résistance locale et la section *II* en aval de cette résistance (fig. 7-11, *a*). Etant donné que le gaz s'écoule,

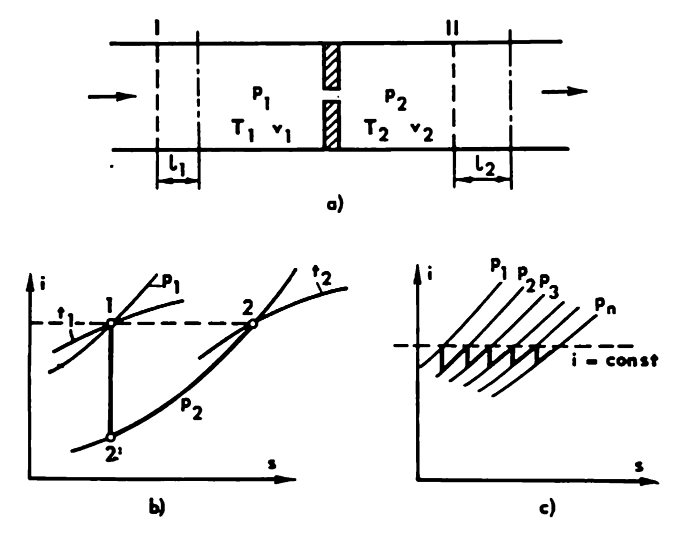


Fig. 7-11.

il est naturel que les sections de gaz *I* et *II* que nous avons isolées (ou les pistons impondérables) se déplacent le long du tube. Désignons par Σ l'aire de la section droite du tube, c'est-à-dire l'aire de la section droite de ces pistons conventionnels. Désignons par p_1, v_1, T_1 et p_2, v_2, T_2 le volume spécifique, la pression et la température du gaz respectivement en amont et en aval du diaphragme.

Pendant un certain intervalle de temps le piston *I* se déplacera le long du tube d'une distance l_1 et le piston *II* d'une distance l_2; puisque la pression et la densité du gaz sont plus faibles en aval qu'en amont du diaphragme, il est évident que $l_2 > l_1$. Pour déplacer le piston *I* de la distance l_1, il est nécessaire de fournir un travail égal à

$$L_I = p_1 l_1 \Sigma. \tag{7-107}$$

Posons

$$V_1 = l_1 \Sigma, \tag{7-108}$$

V_1 étant le volume du gaz chassé par le piston *I* à travers le diaphragme pendant l'intervalle de temps considéré.

Puisque

$$V_1 = v_1 G, \tag{7-109}$$

où G est la masse du gaz ayant traversé l'étranglement et v_1 le volume spécifique du gaz avant le laminage, on a

$$L_I = p_1 v_1 G. \tag{7-110}$$

En procédant de la même façon, on peut calculer le travail effectué par le piston II, qui se déplace contre la pression p_2:

$$L_{II} = p_2 v_2 G. \tag{7-111}$$

Lors du déplacement de la masse de gaz considérée il se produit, pendant un intervalle de temps déterminé, un travail égal à la différence des travaux L_{II} et L_I effectués respectivement par le piston II et sur le piston I:

$$L = L_{II} - L_I, \tag{7-112}$$

ou, conformément à (7-110) et (7-111),

$$L = (p_2 v_2 - p_1 v_1)\, G. \tag{7-113}$$

Ce travail est dépensé pour surmonter la résistance locale et se transforme en chaleur. Rappelons que la quantité $(p_2 v_2 - p_1 v_1)$ est généralement appelée travail de poussée.

Comme le laminage considéré est adiabatique, en vertu de l'équation (7-63), un travail ne peut être effectué que par diminution de l'énergie interne du système. Par conséquent

$$L = (u_1 - u_2)\, G, \tag{7-114}$$

où u_1 et u_2 sont les énergies internes de l'unité de masse de gaz respectivement en amont et en aval du diaphragme.

En égalant les seconds membres des équations (7-113) et (7-114), on obtient

$$u_1 + p_1 v_1 = u_2 + p_2 v_2 \tag{7-115}$$

ou, ce qui revient au même,

$$i_1 = i_2. \tag{7-116}$$

Le résultat obtenu est très important: l'équation (7-116) montre qu'à la suite du laminage adiabatique les valeurs des enthalpies du fluide moteur sont les mêmes en amont et en aval de la résistance locale.

Nous considérons les états du fluide en amont et en aval de l'étranglement. Quant à la transformation dont l'étrangleur lui-même est le siège, il convient de remarquer que l'enthalpie du gaz (du liquide) peut varier à l'intérieur de l'étranglement. En effet, puisque l'étrangleur ou une autre résistance locale est un rétrécissement de la section de passage du tube, le fluide qui s'y écoule s'accélère, son énergie cinétique augmente et, par conséquent, son enthalpie diminue. En aval de l'étrangleur, la section augmente de nouveau, l'écoulement du fluide se ralentit, son énergie cinétique diminue et son enthalpie reprend sa valeur initiale.

Pour mieux comprendre le sens physique des phénomènes qui se produisent pendant l'écoulement à travers un étranglement, il convient d'utiliser les équations du premier principe de la thermodynamique obtenues plus haut pour l'écoulement d'un fluide.

On a montré au par. 2-6 que l'équation du premier principe de la thermodynamique pour un écoulement quelconque (avec ou sans frottement) se présentait sous la forme [voir équation (2-68b)]:

$$dq_{\text{ext}} = di + w\,dw + g\,dh + dl_{\text{tech}}$$

ou sous la forme intégrale finie:

$$q_{\text{ext}} = (i_2 - i_1) + \frac{w_2^2 - w_1^2}{2} + g\,(h_2 - h_1) + l_{\text{tech}}. \qquad (7\text{-}117)$$

Il est évident qu'appliquée à un écoulement adiabatique ($q_{\text{ext}} = 0$) horizontal ($h_1 = h_2$), dont la vitesse aux points considérés est relativement petite ($w_1 \approx w_2 \approx 0$), en l'absence de travail technique ($l_{\text{tech}} = 0$) — or c'est justement le laminage d'un tel écoulement, que nous étudions — l'équation (7-117) devient:

$$i_1 = i_2,$$

ce qui coïncide avec la conclusion, que nous avons obtenue par un procédé légèrement différent, savoir que la valeur de l'enthalpie est constante dans le laminage adiabatique.

Il en résulte que la constance de l'enthalpie est une propriété de n'importe quel écoulement adiabatique horizontal à petite vitesse, aussi bien réversible qu'irréversible, ne produisant aucun travail technique et ne constitue donc pas l'« apanage » du fluide laminé. Cela signifie que la condition de constance de l'enthalpie ne permet pas en soi de mettre en évidence les traits caractéristiques du phénomène de laminage.

Reprenons l'équation (2-72) obtenue dans le par. 2-6 pour l'écoulement horizontal avec frottement, sans travail technique:

$$w\,dw = -v\,dp - dl_{\text{fr}}.$$

Dans le cas où la vitesse de cet écoulement est relativement petite, $w \approx 0$ (c'est justement ce cas qui se présente lors du laminage), on obtient:

$$dl_{\text{fr}} = -v\,dp, \qquad (7\text{-}118)$$

cela signifie que dans un tel écoulement la vitesse du fluide diminue ($dp < 0$) étant donné qu'il dépense un travail pour vaincre le frottement ($dl_{\text{fr}} > 0$, c'est-à-dire le travail qu'il effectue est positif). S'il n'y avait pas de frottement, la pression serait constante le long de tout l'écoulement.

On constate donc une certaine similitude entre le laminage et le frottement bien que le premier soit caractérisé, à la différence du second, par une augmentation de l'énergie cinétique du fluide due à une diminution de l'enthalpie, suivie d'un ralentissement et d'une conversion inverse de l'énergie cinétique du fluide en énergie potentielle qui s'accompagne d'une augmentation de l'enthalpie jusqu'à sa valeur initiale; ce phénomène est bien illustré dans le diagramme *i-s* (fig. 7-11, *b*). Dans ce diagramme, la courbe *1-2'* traduit la diminution de l'enthalpie dans l'étrangleur lorsque la pression tombe de p_1 à p_2; la courbe *2'-2* représente le ralentissement du fluide en aval de l'étrangleur, à la suite duquel l'énergie cinétique du fluide diminue et son enthalpie s'accroît jusqu'à sa valeur initiale. Dans l'écoulement adiabatique, la chaleur dégagée lors d'un ralentissement est intégralement absorbée par le fluide moteur. Ainsi, dans la transformation irréversible typique que nous venons de considérer, on a $i_1 = i_2$ mais $di \neq 0$. Dans le cas d'un laminage à travers une paroi poreuse (bouchon), on se trouve en présence d'une série de transformations élémentaires (fig. 7-11, *c*) qui tendent vers la limite $di = 0$ lorsque le nombre de pores augmente.

Les lois qui seront énoncées plus loin pour le laminage, lorsque le fluide passe par une résistance locale, seront également valables pour un écoulement ordinaire avec frottement qui, à la lumière de ce qui vient d'être dit, peut être considéré comme un laminage « étalé » le long du conduit.

La question se pose : si, comme on l'a montré plus haut, l'écoulement adiabatique effectue un travail contre les forces de frottement ou pour surmonter une résistance locale, pourquoi alors son enthalpie reste-t-elle constante? En principe elle devrait diminuer puisque l'énergie de l'écoulement est dépensée pour produire du travail. L'enthalpie de cet écoulement adiabatique reste constante parce que le travail l_{fr} produit par le fluide (aux frais de son énergie interne) contre les forces de frottement se transforme, comme on l'a montré au par. 2-6, en chaleur de frottement qui est absorbée par le fluide. Ceci découle visiblement de l'équation du premier principe de la thermodynamique (2-44)

$$dq = di - v\,dp.$$

En effet, puisque dans le cas d'un écoulement avec frottement la grandeur q intervenant dans cette relation représente la somme de la chaleu q_{ext} fournie au fluide de l'extérieur et de la chaleur q_{fr} de frottement

$$q = q_{ext} + q_{fr},$$

l'équation (2-44) devient

$$dq_{ext} + dq_{fr} = di - v\,dp, \tag{7-119}$$

d'où l'on déduit pour un écoulement adiabatique isolé ($dq_{ext} = 0$)

$$dq_{fr} = di - v\,dp. \tag{7-120}$$

La chaleur de frottement étant de toute évidence équivalente au travail de frottement, c'est-à-dire

$$q_{fr} = l_{fr},$$

l'équation (7-120) donne, compte tenu de (7-118),

$$di = 0,$$

c'est-à-dire la condition de constance de l'enthalpie que nous avons obtenue précédemment.

Voyons maintenant comment varient, dans le laminage adiabatique, les autres paramètres du gaz (l'entropie, la température, etc.).

Nous avons souligné que le laminage était une transformation essentiellement irréversible. En effet, si l'on imagine un laminage s'effectuant dans le sens inverse (par exemple, si dans le tube de la fig. 7-11, *a* on inverse le sens de l'écoulement du gaz), on constatera toujours une diminution de la pression après le passage du gaz à travers la résistance locale (l'étrangleur). Cela est naturel parce que l'énergie du flux sera dépensée pour surmonter la résistance locale aussi bien dans un sens que dans l'autre. Puisque le laminage est irréversible, l'entropie du gaz (du liquide) au cours du laminage augmente ($ds > 0$). Il va de soi, que dans les divers processus de laminage qui diffèrent l'un de l'autre par les quantités de chaleur fournie au gaz au cours du laminage, la valeur de l'accroissement d'entropie sera différente. Calculons l'accroissement d'entropie dans le cas particulier examiné, à savoir dans le laminage adiabatique.

Avant de calculer la variation de l'entropie dans le laminage, il convient de faire une remarque importante. Les équations différentielles de la thermodynamique que nous allons utiliser pour calculer les variations de l'entropie, de la température et des autres paramètres du fluide lors du laminage adiabatique ne sont applicables, comme nous l'avons dit au chap. 3-4, qu'aux transformations réversibles. Donc, pour utiliser ces équations au calcul des variations d'état du gaz (du liquide) dans un laminage adiabatique irréversible, d'un état *1* à un état *2*, il nous faudra choisir au préalable le schéma d'une transformation réversible qui fait passer le fluide considéré du même état initial *1* (en amont de l'étranglement) au même état final *2* (en aval de l'étranglement). La variation de l'entropie sera calculée pour cette transformation réversible, mais comme l'entropie est une fonction d'état, la différence des entropies du fluide dans les états *1* et *2* sera la même pour le laminage qui nous intéresse. A titre de transformation réversible on peut prendre par exemple une détente du gaz avec apport (enlèvement) de chaleur, telle que l'enthalpie du gaz reste constante *.

La variation de l'entropie du gaz résultant de cette transformation réversible (variation qui est égale à celle de l'entropie dans le laminage du gaz de l'état *1* à l'état *2*) est déterminée par la relation suivante

$$s_2(i, p_2) - s_1(i, p_1) = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_i dp, \tag{7-121}$$

qui, compte tenu de l'équation (4-43), peut s'écrire sous la forme

$$s_2(i, p_2) - s_1(i, p_1) = -\int_{p_1}^{p_2} \frac{v}{T} dp \tag{7-122}$$

ou, ce qui revient au même,

$$s_2(i, p_2) - s_1(i, p_1) = \int_{p_2}^{p_1} \frac{v}{T} dp \tag{7-122a}$$

(cette forme d'écriture est plus commode parce que $p_2 < p_1$). Il résulte de l'équation (7-122a) qu'on a toujours $s_2 > s_1$.

---

* A la différence du laminage adiabatique irréversible, la détente isenthalpique ($dp < 0$) ne peut pas être en même temps adiabatique: de l'équation (2-44)

$$dq = di - v dp$$

on voit que pour $dq = 0$ (il n'y a pas de frottement dans la transformation réversible) et $dp \neq 0$ l'enthalpie ne peut pas rester inchangée ($di \neq 0$). Si l'on imagine une transformation réversible telle que $dq = 0$ et $di = 0$, il découle de l'équation (2-44) que dans ce cas le gaz ne subira aucune détente ($dp = 0$), autrement dit, l'état du gaz ne changera pas et donc aucune transformation n'aura lieu.

Examinons maintenant la variation de la température du gaz ou du liquide au cours du laminage adiabatique. Puisque cette transformation est caractérisée par la condition i = const, pour résoudre ce problème il est nécessaire de connaître la valeur de la dérivée $(\partial T/\partial p)_i$.

De la relation évidente

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_i \left(\frac{\partial p}{\partial i}\right)_T \left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_p = -1 \tag{7-123}$$

on obtient compte tenu des équations (2-46) et (4-31):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_i = \frac{T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v}{c_p}. \tag{7-124}$$

La quantité $(\partial T/\partial p)_i$ est appelée *coefficient de laminage adiabatique* ou *effet Joule-Thomson différentiel* et désignée par

$$\alpha_i = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_i. \tag{7-125}$$

Dans le cas général α_i est différent de zéro. La variation de température des gaz et des liquides résultant du laminage adiabatique a reçu le nom d'*effet Joule-Thomson*. La grandeur α_i est souvent appelée effet Joule-Thomson. En mesurant l'effet Joule-Thomson différentiel (i.e. une différence de température ΔT finie très petite pour une différence de pressions du même ordre de grandeur de part et d'autre de l'étranglement), on peut déterminer d'après les résultats de ces mesures la valeur de α_i et connaissant α_i, construire le diagramme i-T de la substance à étudier, déterminer la chaleur spécifique c_p, certaines fonctions calorifiques, le volume spécifique, etc.

La variation de température du gaz (du liquide) résultant du laminage adiabatique pour une chute de pression élevée dans l'étrangleur a reçu le nom d'*effet Joule-Thomson intégral*. La valeur de cet effet est donnée par la relation

$$T_2 - T_1 = \int_{p_1}^{p_2} \alpha_i \, dp, \tag{7-126}$$

où T_1 et T_2 sont les températures du fluide respectivement en amont et en aval de l'étranglement.

L'effet Joule-Thomson intégral peut prendre une valeur assez grande. Par exemple, dans le laminage adiabatique de la vapeur d'eau de 29 400 kPa (300 kgf/cm^2) à 450 °C jusqu'à 98 kPa (1 kgf/cm^2) la température de la vapeur d'eau diminue jusqu'à 180 °C (c'est-à-dire de 270 °C !).

Pour calculer l'effet Joule-Thomson intégral dans le laminage adiabatique il est commode d'utiliser le diagramme i-T du fluide

laminé (fig. 7-12). Si l'on connaît l'état du fluide en amont de l'étranglement, c'est-à-dire la pression p_1 et la température T_1 et si la pression p_2 en aval de l'étranglement est donnée, on peut déterminer la température T_2 du fluide en aval de l'étranglement, en repérant le point de paramètres p_1 et T_1 dans le diagramme i-T (le point *1*) et en trouvant le point d'intersection de la courbe isenthalpique $i_1 = \text{const}$ avec l'isobare $p_2 = \text{const}$.

On ne devra pas oublier que la courbe isenthalpique *1-2* tracée dans le diagramme i-T de la fig. 7-12 n'est pas une ligne de laminage adiabatique vu que les diagrammes d'état ne peuvent représenter que des transformations réversibles. La ligne isenthalpique *1-2* représente une transformation réversible réalisée entre les mêmes états que le laminage adiabatique.

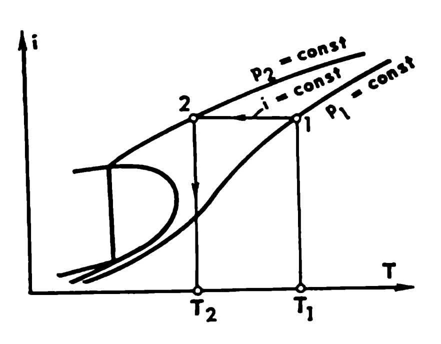


Fig. 7-12.

Une question se pose: quel est le signe de l'effet Joule-Thomson, autrement dit, la température du fluide, diminue-t-elle toujours dans le laminage adiabatique? Pour répondre à cette question, analysons la relation (7-124). Puisqu'on a toujours $c_p > 0$, le signe de l'effet Joule-Thomson différentiel α_i est déterminé par le signe de l'expression

$$\left[T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v\right]$$

figurant au numérateur du second membre de l'équation (7-124).

Il est évident que si

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p < \frac{v}{T}, \tag{7-127}$$

alors

$$\alpha_i < 0, \tag{7-128}$$

et le laminage adiabatique s'accompagne d'une augmentation de la température du fluide.

Si

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p > \frac{v}{T}, \tag{7-129}$$

on a

$$\alpha_i > 0, \tag{7-130}$$

et le laminage adiabatique entraîne une diminution de la température du fluide.

Enfin, si

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{v}{T}, \qquad (7\text{-}131)$$

alors

$$\alpha_i = 0, \qquad (7\text{-}132)$$

c'est-à-dire que la température du fluide reste inchangée dans le laminage adiabatique.

Pour un gaz parfait

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{v}{T},$$

ce qui signifie qu'*un gaz parfait est laminé sans que sa température varie*. C'est l'un des critères caractéristiques du gaz parfait. Ainsi, l'effet Joule-Thomson ne se manifeste que dans les gaz réels et les liquides. Comme le montrent les calculs l'effet Joule-Thomson n'est pas nul pour un gaz obéissant à l'équation de Van der Waals.

Les expériences montrent que pour une même substance le signe de α_i dépend du domaine d'états de cette substance. L'état du fluide

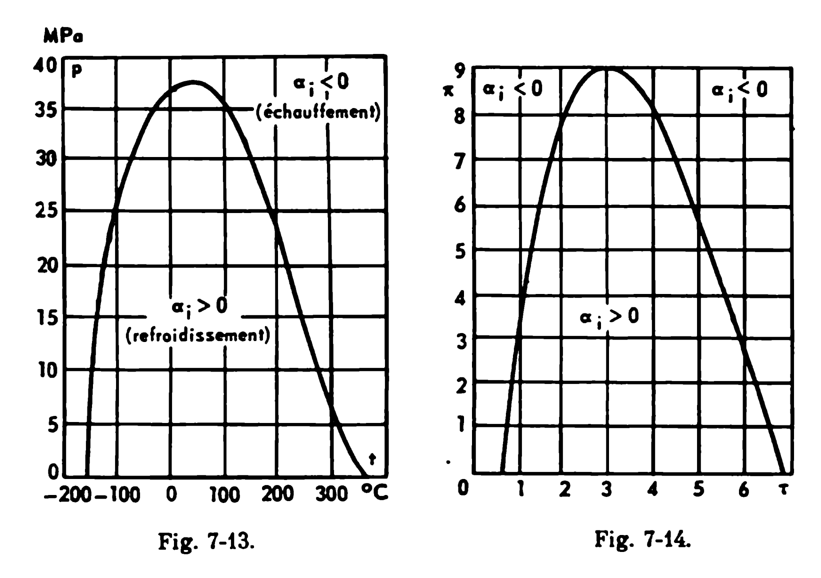


Fig. 7-13.

Fig. 7-14.

en lequel α_i est nul a reçu le nom de *point d'inversion* de l'effet Joule-Thomson. Le lieu géométrique des points d'inversion dans le diagramme d'état de la substance considérée s'appelle *courbe d'inversion* de l'effet Joule-Thomson.

Les points situés sur la courbe d'inversion satisfont à l'équation (7-132). En utilisant cette condition, on peut trouver la courbe d'inversion à l'aide de l'équation d'état de la substance.

Sur la fig. 7-13 on a reproduit, à titre d'exemple, la courbe d'inversion de l'azote dans le diagramme p-T. A l'intérieur de la région délimitée par la courbe d'inversion on a $\alpha_i > 0$, c'est-à-dire que le laminage entraîne un refroidissement du gaz. A l'extérieur de cette région on a $\alpha_i < 0$, c'est-à-dire, que le laminage s'accompagne d'un échauffement du gaz. Les courbes d'inversion des autres substances présentent une allure analogue.

La fig. 7-14 représente une courbe d'inversion généralisée en coordonnées réduites π, τ. Il est évident que comme toute fonction généralisée cette courbe n'est qu'approchée et les courbes d'inversion réelles des diverses substances s'écartent parfois considérablement par rapport à elle; cependant ce diagramme traduit correctement l'allure de la courbe d'inversion. On remarque dans ce diagramme, que l'effet Joule-Thomson différentiel α_i est positif dans un vaste domaine d'états (le laminage produit un refroidissement du gaz).

L'examen de la fig. 7-15 montre que les isobares $p < p_{inv}$ coupent deux fois la courbe d'inversion (aux points b et a): en nous déplaçant le long de l'isobare vers la région des hautes températures nous allons de la région $\alpha_i < 0$

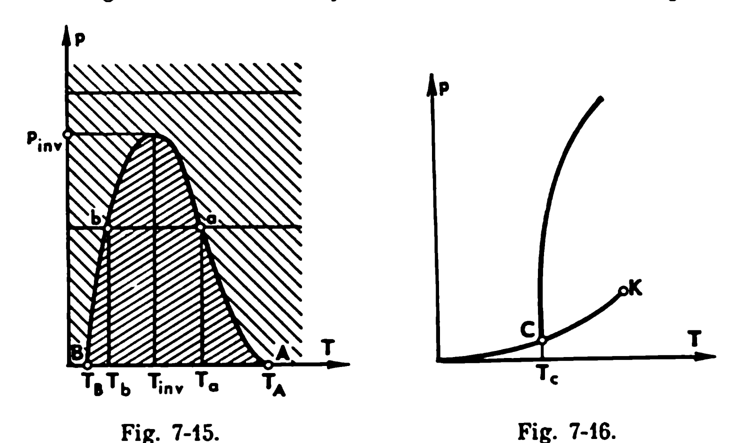


Fig. 7-15. Fig. 7-16.

(échauffement du gaz résultant du laminage) dans la région $\alpha_i > 0$ (refroidissement du gaz dû au laminage) et ensuite, pour des températures très élevées, égales à plusieurs fois la température critique, nous tombons de nouveau dans la région $\alpha_i < 0$. Pour les pressions $p > p_{inv}$ on a $\alpha_i < 0$ quelle que soit la température. Le point correspondant au maximum de la courbe d'inversion s'appelle point d'inversion critique. Les calculs montrent que pour un gaz de Van der Waals les paramètres du point d'inversion critique sont les suivants:

$$p_{inv} = 9p_{cr}\,; \quad T_{inv} = 3T_{cr}\,; \quad v_{inv} = v_{cr}. \tag{7-133}$$

Dans le cas d'un gaz de Van der Waals on peut calculer les températures pour lesquelles la courbe d'inversion coupe l'axe des abscisses dans le diagramme p-T (fig. 7-15). Ces calculs donnent

$$T_A = 6{,}75T_{cr}\,; \tag{7-134}$$

$$T_B = 0{,}75T_{cr}. \tag{7-135}$$

La température T_A pour les gaz réels concorde bien avec la valeur 6,75 T_{cr}. En ce qui concerne la température T_B (qui ne doit pas être confondue avec la température du Boyle), sa valeur pour les gaz de Van der Waals ne correspond pas aux données expérimentales.

La branche gauche de la courbe d'inversion n'arrive pas jusqu'à l'axe des ordonnées parce qu'elle coupe la courbe de saturation. L'allure de la courbe d'inversion près de la courbe de saturation est représentée schématiquement sur la fig. 7-16. L'examen du diagramme p-T de la fig. 7-16 montre qu'il existe un point C en lequel la courbe d'inversion rencontre la courbe de saturation. La valeur de la température pour laquelle la courbe d'inversion s'approche de la courbe de saturation varie avec la substance. Pour l'eau, par exemple, $T_C =$ $= 235$ °C.

Vu que dans le diagramme p-T les isenthalpiques, les isochores, les isentropiques et les autres courbes construites pour la vapeur humide se confondent avec la courbe de saturation et par conséquent

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_i^{\text{dph}} = \frac{dT}{dp},$$

il vient

$$\alpha_i^{\text{dph}} = \frac{dT}{dp}, \tag{7-136}$$

c est-à-dire que pour un mélange à deux phases on a $\alpha_i^{\text{dph}} > 0$, ce qui signifie que le laminage adiabatique produit toujours un refroidissement de la vapeur humide.

Le laminage adiabatique peut être utilisé comme un procédé efficace pour le refroidissement des gaz. Il est clair que le gaz ne sera refroidi que dans le cas où son état se trouve dans la région d'états pour laquelle $\alpha_i > 0$, c'est-à-dire dans la région située sous la courbe d'inversion.

Il n'est pas sans intérêt de comparer ce procédé de refroidissement avec le procédé par détente adiabatique réversible, i.e. par isentropique (avec travail extérieur) dont nous avons parlé au par. 7-4. Plus exactement, voyons lequel de ces deux procédés permet d'obtenir la plus grande diminution de température, autrement dit, comparons entre elles les quantités $(\partial T/\partial p)_i$ et $(\partial T/\partial p)_s$.

La dérivée $(\partial T/\partial p)_s$ qui peut être appelée coefficient de détente adiabatique réversible (c'est-à-dire isentropique) et, par analogie avec α_i, désignée par α_s peut être représentée sous la forme suivante: de la relation

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = -1 \tag{7-137}$$

on déduit, compte tenu de l'équation de Maxwell (4-22):

$$\alpha_s = \frac{T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{c_p}. \tag{7-138}$$

D'après l'équation (7-124) le coefficient de laminage adiabatique (c'est-à-dire de détente adiabatique irréversible) est

$$\alpha_i = \frac{T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v}{c_p}.$$

De (7-138) et (7-124), on obtient

$$\alpha_s - \alpha_i = \frac{v}{c_p}. \qquad (7\text{-}139)$$

Puisque les valeurs de v et c_p sont toujours positives, on a

$$\alpha_s > \alpha_i. \qquad (7\text{-}140)$$

Ainsi, on voit que la détente adiabatique réversible (avec travail extérieur) assure, du point de vue thermodynamique, un refroidissement plus efficace du gaz ou du liquide que le laminage adiabatique, c'est-à-dire une détente adiabatique irréversible.

Nous avons dit plus haut que le laminage adiabatique est un des cas particuliers de laminage qui diffèrent l'un de l'autre par la quantité de chaleur apportée au fluide au cours du laminage. Il est évident que si, lors du laminage, l'échange de chaleur (apport ou enlèvement) s'effectue à travers les parois du tube, la condition d'enthalpie constante qui caractérise le laminage adiabatique n'est pas réalisée de sorte que l'enthalpie du fluide subit des variations. Un cas particulier intéressant de laminage est le laminage à température constante.

On appelle laminage isotherme un laminage au cours duquel on fournit au fluide une quantité de chaleur telle que sa température soit la même en aval et en amont de l'étranglement. Le laminage isotherme est utilisé essentiellement dans les expériences de physique de la chaleur. Le coefficient de laminage isotherme (effet Joule-Thomson isotherme), désigné par α_T, est défini par la relation suivante

$$\alpha_T = -\left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T. \qquad (7\text{-}141)$$

La grandeur α_T caractérise la variation d'enthalpie de la substance lorsque la pression diminue pendant le laminage isotherme. L'équation (7-141) donne compte tenu de (4-31):

$$\alpha_T = T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v. \qquad (7\text{-}142)$$

Remarquons pour conclure que le volume spécifique du fluide augmente toujours au cours du laminage; en effet, on sait que la valeur de $(\partial p/\partial v)_i$ est toujours négative et il est aisé de montrer que la valeur de $(\partial p/\partial v)$ l'est également. La négativité de ces dérivées montre que lorsque la pression du fluide diminue par suite du laminage ($dp < 0$), son volume spécifique augmente ($dv > 0$).

L'effet Joule-Thomson peut être utilisé pour rattacher les échelles pratiques de température à l'échelle thermodynamique, comme cela a été fait au par. 5-6 à partir de l'équation de Clapeyron-Clausius, c'est-à-dire pour établir la fonction $T = f(T^*)$ dans laquelle T et T^* sont les températures mesurées respectivement dans l'échelle thermodynamique et dans une échelle pratique.

Il est évident que la relation (7-125) exprimant l'effet Joule-Thomson peut être représentée sous la forme

$$\alpha_i = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_i = \left(\frac{\partial T^*}{\partial p}\right)_i \frac{dT}{dT^*}. \tag{7-143}$$

Cette relation relie la valeur vraie de la dérivée $(\partial T/\partial p)_i$, T étant la temrépature dans l'échelle thermodynamique, à la valeur de l'effet Joule-Thomson $\alpha_i^* = (\partial T^*/\partial p)_i$ mesurée expérimentalement ; il est clair que dans ces expériences la température est mesurée à l'aide de thermomètres gradués dans l'échelle pratique.

D'autre part, la valeur de l'effet Joule-Thomson α_i peut être calculée à partir de l'équation (7-124) écrite sous la forme

$$\alpha_i = \frac{T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v}{\left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_p}. \tag{7-144}$$

Le calcul de α_i à l'aide de cette équation implique que l'on connaisse, en plus de T, les valeurs de $(\partial v/\partial T)_p$, de $c_p = (\partial i/\partial T)_p$ et de v. Pour ce qui est du volume spécifique v, lors du passage d'une échelle pratique à l'échelle thermodynamique il ne varie pratiquement pas, alors que $(\partial v/\partial T)_p$ et c_p subissent des variations plus sensibles. Il est évident que

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial v}{\partial T^*}\right)_p \frac{dT}{dT^*} \text{ et } \left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial i}{\partial T^*}\right) \frac{dT^*}{dT}, \tag{7-145}$$

où $(\partial v/\partial T^*)_p$ et $c_p^* = (\partial i/\partial T^*)_p$ sont des valeurs obtenues expérimentalement à l'aide de thermomètres gradués dans l'échelle pratique. Compte tenu de (7-145), l'équation (7-144) devient

$$\alpha_i = \frac{T\left(\frac{\partial v}{\partial T^*}\right)_p \frac{dT^*}{dT} - v}{c_p^* \frac{dT^*}{dT}}. \tag{7-146}$$

En égalant les seconds membres des équations (7-143) et (7-146), on obtient

$$\alpha_i^* \frac{dT}{dT^*} = \frac{T\left(\frac{\partial v}{\partial T^*}\right)_p \frac{dT^*}{dT} - v}{c_p^* \frac{dT^*}{dT}}, \tag{7-147}$$

d'où, toutes réductions faites, il vient

$$d \ln T = \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T^*}\right)_p}{v + \alpha_i^* c_p^*} dT^*. \tag{7-148}$$

En intégrant cette équation et le résultat obtenu, on trouve

$$T_2 = T_1 e^{\int_{T_1^*}^{T_2^*} \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T^*}\right)_p}{v + \alpha_i^* c_p^*} dT^*} \tag{7-149}$$

Si l'on connaît la température thermodynamique T_1 correspondant à la température T_1^* mesurée dans l'échelle pratique, on peut trouver à l'aide de cette relation la température thermodynamique T_2 correspondant à tout autre point de l'échelle pratique.

Si, pour une température quelconque, l'on pose $T_1 = T_1^*$ (le seul point fixe), l'équation (7-149) permet de déterminer la température thermodynamique en n'importe quel point de l'échelle.

7-7. Détente adiabatique d'un gaz réel dans le vide (détente de Joule)

Considérons encore une transformation irréversible typique d'un gaz réel, à savoir la détente adiabatique dans le vide sans travail extérieur.

Plus haut, au par. 2-4, nous avons étudié cette transformation dans le cas d'un gaz parfait. Rappelons que l'étude expérimentale de la détente adiabatique sans travail extérieur d'un gaz assimilable à un gaz parfait a permis à Gay-Lussac et ensuite à Joule d'établir que la température du gaz parfait subissant une telle transformation ne variait pas et par voie de conséquence d'énoncer une propriété importante des gaz parfaits: l'indépendance de l'énergie interne vis-à-vis du volume.

Etudions maintenant les lois qui régissent la détente adiabatique d'un gaz réel dans le vide.

Le schéma de réalisation de cette transformation reste le même que précédemment: nous envisageons un récipient divisé en deux parties par une cloison mobile: une partie de volume V_1 (contenant du gaz à la température T_1) et une partie vide de volume V_{vide} (fig. 7-17, *a*). Le récipient est muni d'une isolation thermique parfaite qui exclut tout échange de chaleur avec le milieu extérieur. Lorsqu'on retire la cloison, le gaz commence à se détendre dans le volume V_{vide}; la détente du gaz produit une diminution de sa pression alors que son volume devient égal au volume total du récipient: $V_2 = V_1 + V_{\text{vide}}$ (fig. 7-17, *b*).

Voyons comment varient la température du gaz et son entropie dans cette expérience.

Rappelons, ainsi que nous l'avons vu au par. 2-3, que dans le cas où la pression à l'intérieur du système (dans le cas considéré, la pression du gaz dans le volume V_1) n'est pas égale à la pression du milieu extérieur (dans le cas considéré, la pression dans le volume V_{vide}), autrement dit, lorsque la détente s'effectue d'une manière non équilibrée, la différentielle du travail de détente doit être écrite sous la forme $p_{\text{mil}}\, dV$, p_{mil} étant la pression du milieu extérieur et par conséquent, l'équation du premier principe de la thermodynamique (2-27) pour la détente non équilibrée peut s'écrire sous la forme

$$dQ = dU + p_{\text{mil}}\, dV. \tag{7-150}$$

Relativement à la détente adiabatique ($dQ = 0$) considérée du gaz réel dans le vide ($p_{mil} = 0$ et, par conséquent, $dL = p_{mil}\,dV = 0$, le gaz se détend sans produire de travail) on obtient

$$dU = 0 \qquad (7\text{-}151)$$

et donc

$$U = \text{const},$$

c'est-à-dire que pendant la détente adiabatique du gaz dans le vide l'énergie interne du gaz reste inchangée (pour le cas d'un gaz parfait

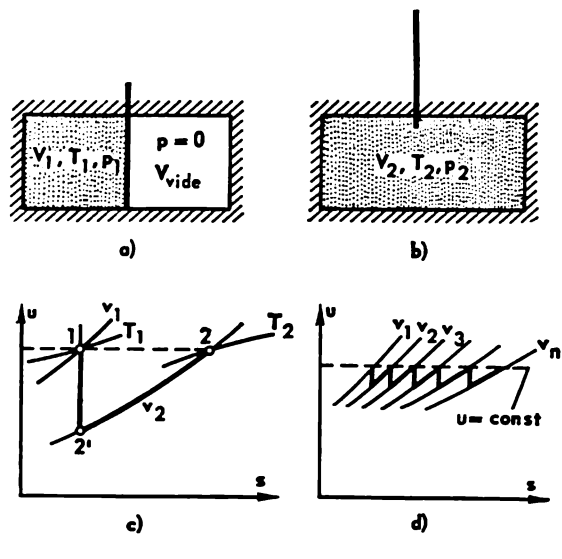


Fig. 7-17.

cette conclusion a été obtenue plus haut, au par. 2-4, lorsqu'on a examiné l'expérience de Gay-Lussac et Joule).

Au cours de la détente dans le vide le gaz acquiert de l'énergie cinétique aux dépens de son énergie interne. Ensuite, lorsque le gaz cesse de se déplacer dans la partie vide, son énergie interne reprend sa valeur initiale. Ce processus est illustré par la fig. 7-17, *c*: au cours de la transformation *1-2'* l'énergie interne diminue engendrant de l'énergie cinétique de déplacement du fluide moteur; dans la transformation *2'-2* l'énergie interne reprend sa valeur initiale, le gaz ayant cessé tout mouvement. On a $u_1 = u_2$, c'est-à-dire qu'au début et à la fin de la transformation l'énergie a la même valeur bien qu'elle ait tout d'abord diminué et ensuite repris sa valeur initiale. Vu cette circonstance, on comprend le caractère un peu conventionnel de l'égalité (7-151). Cependant, si l'on imagine une série de transformations élémentaires identiques, c'est-à-dire le remplissage par le fluide moteur d'un grand nombre de récipients sous vide mis en série, la limite vers laquelle tendront ces transformations sera $dU = 0$ (fig. 7-17, *d*).

La variation de température du gaz en fonction du volume dans une transformation U = const est déterminée par la relation évident

$$T_2(U, V_2)-T_1(U, V_1)=\int_{V_1}^{V_2}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U dV \tag{7-152}$$

ou, en grandeurs spécifiques,

$$T_2(u, v_2)-T_1(u, v_1)=\int_{v_1}^{v_2}\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u dv. \tag{7-152a}$$

La dérivée partielle $(\partial T/\partial v)_u$ intervenant dans cette relation peut être mise sous la forme

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u=-\left(\frac{\partial T}{\partial u}\right)_v\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T. \tag{7-153}$$

Il en résulte, compte tenu de (2-31) et (4-25),

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u=\frac{p-T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v}{c_v}. \tag{7-153a}$$

En portant cette valeur de $(\partial T/\partial v)_u$ dans l'équation (7-152a), on obtient

$$T_2(u, v_2)-T_1(u, v_1)=\int_{v_1}^{v_2}\frac{p-T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v}{c_v}dv. \tag{7-154}$$

Cette relation montre que dans le cas général la température du gaz diminue au cours de sa détente adiabatique dans le vide. Etant donné que pour une substance réelle on a toujours:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v-p>0 \quad \text{et} \quad c_v>0,$$

dans la transformation considérée on a donc

$$T_2<T_1.$$

Dans le cas d'un gaz parfait, comme on a montré au par. 2-4, la détente adiabatique dans le vide n'entraînait aucune variation de la température. En effet, puisque pour un gaz parfait, on a d'après l'équation (2-34)

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T^{\text{par}}=0,$$

il découle de (7-153) que

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u^{\text{par}}=0.$$

Connaissant les valeurs de v_2 et T_2 il n'est pas difficile (à l'aide des diagrammes d'état ou des tables des propriétés thermodynamiques) de trouver la pression du gaz dans le récipient après sa détente jusqu'à la pression p_2.

La variation de l'entropie du gaz dans la transformation considérée est donnée par la relation évidente

$$s_2(u, v_2) - s_1(u, v_1) = \int_{v_1}^{v_2} \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_u dv. \tag{7-155}$$

Compte tenu de l'équation (4-41)

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_u = \frac{p}{T}$$

on obtient

$$s_2(u, v_2) - s_1(u, v_1) = \int_{v_1}^{v_2} \frac{p}{T} dv. \tag{7-156}$$

L'intégrale de l'équation (7-156) est calculée à l'aide des tables des propriétés thermodynamiques des gaz (on construit la courbe de la fonction $p/T = f(v)$ pour $u =$ const, puis on intègre cette dernière entre v_1 et v_2).

Puisque l'intégrale du second membre de cette égalité est toujours positive, on a donc

$$s_2 > s_1,$$

c'est-à-dire que dans la détente de Joule, qui est une transformation irréversible typique, l'entropie croît.

En portant la valeur de p/T tirée de l'équation de Clapeyron, soit

$$\frac{p}{T} = \frac{R}{v},$$

dans (7-156). On obtient pour un gaz parfait:

$$s_2(u, v_2) - s_1(u, v_1) = R \ln \frac{v_2}{v_1}, \tag{7-157}$$

d'où, pour G kg de gaz

$$S_2 - S_1 = GR \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

7-8. Processus de mélange

Dans les divers appareils et dispositifs on a souvent affaire au mélange de gaz (liquides) divers ou des portions d'un même gaz (liquide) ayant des paramètres distincts.

L'examen des processus de mélange se ramène généralement à la détermination des paramètres d'état d'un mélange à partir des paramètres connus de ses constituants.

La solution de ce problème différera avec les conditions dans lesquelles s'effectue le processus de mélange. Nous examinerons plus bas les divers procédés de réalisation d'un mélange.

Nous nous limiterons ici à l'étude du mélange des portions d'un seul et même gaz (liquide) ayant des paramètres distincts. Vu que le présent ouvrage n'aborde pas les questions relatives à la thermodynamique des solutions, nous n'allons pas étudier les mélanges de gaz et liquides différents.

Nous supposons que le mélange se produit sans échange thermique avec le milieu extérieur, c'est-à-dire de façon adiabatique. En ce qui concerne un mélange sous action calorifique extérieure, il est évident qu'on peut le diviser mentalement en deux étapes : la première se déroule sans apport de chaleur, la seconde avec apport de chaleur au mélange obtenu. Ainsi un mélange non adiabatique peut être ramené à un mélange adiabatique suivi d'un échange de chaleur.

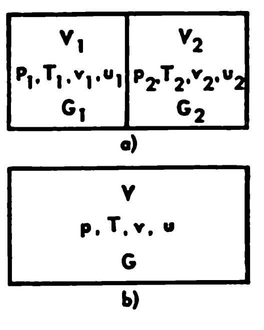


Fig. 7-18.

Mélange dans un volume constant. Soit un processus de mélange dans un récipient de volume constant V. Supposons que ce récipient est divisé par une cloison en deux compartiments, le premier renfermant un gaz (liquide) caractérisé par les paramètres p_1, v_1, T_1, u_1, le second le même gaz (liquide) mais avec les paramètres p_2, v_2, T_2, u_2 (fig. 7-18, *a*). Désignons par G_1, G_2 et V_1, V_2 respectivement les masses et les volumes de gaz contenu dans le premier et le second compartiments. Il est évident que si l'on retire la cloison il se produira un mélange à la suite duquel la pression, la température et la densité du gaz seront les mêmes dans toute l'étendue du récipient (fig. 7-18, *b*). Désignons les paramètres d'état du gaz après le mélange par p, v, T, u.

Puisque, par hypothèse, nous considérons un mélange dans un récipient muni d'une enveloppe adiabatique et que le volume du récipient est constant, il est évident que nous nous trouvons en présence du système thermodynamique isolé qui a été étudié dans le détail au chap. 5. Rappelons que pour un tel système

$$V = V_1 + V_2 = \text{const};$$

$$U = U_1 + U_2 = \text{const}.$$

La masse de gaz après le mélange est

$$G = G_1 + G_2.$$

De (5-80) et (5-79) il découle que

$$u_1G_1 + u_2G_2 = u\,(G_1 + G_2). \tag{7-158}$$

Au terme du mélange l'énergie interne du gaz est déterminée par la relation suivante

$$u = \frac{u_1G_1 + u_2G_2}{G_1 + G_2}. \tag{7-159}$$

D'autre part, par analogie avec ce qui précède, il découle de (5-78) et (5-79) que

$$v = \frac{v_1G_1 + v_2G_2}{G_1 + G_2}. \tag{7-160}$$

Le mélange que nous considérons est une transformation essentiellement irréversible. En effet, pour séparer de nouveau le gaz dans le récipient en deux parties possédant des températures et des pressions différentes, il faudrait fournir un travail extérieur, alors que le mélange (égalisation des températures et des pressions) se fait spontanément. Comme c'est le cas dans toute transformation irréversible, l'entropie augmente dans le mélange considéré. On arrive à cette conclusion moyennant d'autres raisonnements: puisque, comme on a montré au chap. 3, toutes les transformations d'un système thermodynamique isolé entraînent une augmentation de l'entropie du système, il est évident que l'entropie du gaz augmentera elle aussi dans le mélange considéré.

En ce qui concerne les autres paramètres d'état (p, T) du gaz, en général, au terme du mélange, ils ne peuvent être exprimés analytiquement, à l'aide des paramètres des première et deuxième parties (c'est-à-dire des constituants) du système. Pour les déterminer, on peut utiliser le diagramme u-v qui représente les isobares et les isothermes ou le diagramme u-T qui reproduit les isochores et les isobares: une fois qu'on a trouvé les paramètres u et v du gaz après le mélange à l'aide des relations (7-159) et (7-160), on peut déterminer les paramètres p, T, s au moyen de ces diagrammes.

Les valeurs de T et v du gaz après le mélange ne peuvent être exprimées directement à partir des valeurs connues des paramètres d'état des portions du gaz à mélanger que dans le cas d'un gaz parfait.

La température T du gaz après le mélange se détermine alors comme suit. Pour un gaz parfait, dont la chaleur spécifique est constante, on a

$$u_1 = c_vT_1; \quad u_2 = c_vT_1 \quad \text{et} \quad u = c_vT \tag{7-161}$$

(pour les gaz parfaits dont la chaleur spécifique varie avec la température, on doit faire intervenir dans ces relations la chaleur spécifique moyenne c_v^{moy}) *.

Vu cette circonstance, on obtient de (7-158):

$$T = \frac{G_1T_1 + G_2T_2}{G_1 + G_2}. \tag{7-162}$$

* Dans le cas considéré, comme il découle de (7-161), l'énergie interne du gaz parfait est comptée depuis 0 K. Cependant, il convient de remarquer que le choix de l'origine n'affecte nullement les résultats du calcul de la valeur de T.

La pression p du gaz après le mélange est déterminée d'après l'équation de Clapeyron:

$$p = \frac{(G_1 + G_2) RT}{V}, \qquad (7\text{-}163)$$

où T, la température du gaz après le mélange, est donnée par la relation (7-162); V est le volume du récipient; $(G_1 + G_2)$, la masse totale du gaz; R, la constante des gaz du mélange, est donnée par l'équation (1-59).

Connaissant T et p de ce gaz parfait après le mélange, il n'est pas difficile de déterminer son entropie à l'aide de la relation (6-107).

Mélange dans un écoulement. Le mélange dans l'écoulement qui est d'une grande importance peut être imaginé de la manière suivante

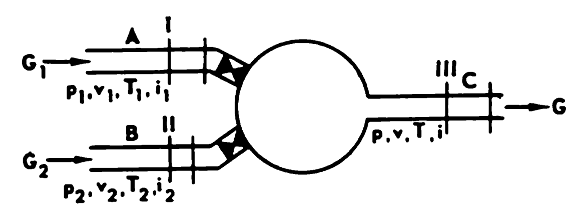


Fig. 7-19.

(fig. 7-19). Supposons que dans la chambre de mélange sont amenés un gaz (un liquide) de paramètres d'état p_1, v_1, T_1, i_1 par la tuyauterie A et un gaz (liquide) de paramètres p_2, v_2, T_2, i_2 par la tuyauterie B. Le débit du gaz est G_1 dans A et G_2 dans B. A l'entrée de la chambre de mélange les deux courants de gaz subissent un laminage dont le but est de rendre la pression p dans la chambre inférieure aux pressions p_1 et p_2 (si la pression p était supérieure à l'une des pressions, par exemple $p > p_1$, le gaz s'écoulerait de la chambre de mélange vers la tuyauterie A).

Il est à souligner que la pression p régnant dans la chambre de mélange peut être réglée par l'ouverture des soupapes équipant les tuyauteries A et B; c'est précisément ce qui distingue le mélange dans l'écoulement du mélange dans un volume constant considéré plus haut et dans lequel la pression du mélange est déterminée univoquement par les paramètres initiaux des portions de gaz à mélanger.

Le gaz de paramètres p, v, T, i est évacué de la chambre de mélange par la tuyauterie C. Désignons par G le débit du gaz dans C. Il est évident que:

$$G = G_1 + G_2.$$

Nous supposons, comme précédemment que le mélange s'effectue de façon adiabatique, la chambre étant munie d'une isolation thermique parfaite.

Il est clair que le mélange dans l'écoulement est aussi une transformation irréversible. Il est à noter qu'une irréversibilité complé-

mentaire apparaît dans le cas où les vitesses des courants des premier et deuxième gaz sont différentes. Cependant dans la plupart des processus présentant un intérêt technologique, les vitesses des courants du gaz sont suffisamment petites pour qu'on puisse négliger leur énergie cinétique.

Pour établir les principales lois qui régissent le mélange pendant l'écoulement, nous allons utiliser le même procédé que dans le laminage: découpons par la pensée des sections *I*, *II*, *III* dans les tuyauteries *A*, *B* et *C*, comme l'indique la fig. 7-19.

Puisque le gaz s'écoule dans les tuyauteries, il est naturel que les sections (ou pistons impondérables) *I*, *II* et *III*, s'y déplacent également. Désignons par Σ_1, Σ_2 et Σ_3 les aires des sections des tuyauteries *A*, *B* et *C* (c'est-à-dire les aires des sections des pistons *I*, *II* et *III*).

Pendant un certain intervalle de temps, le piston *I* parcourt une distance l_1, le piston *II* une distance l_2 et le piston *III* une distance l_3.

Pour déplacer le piston *I* d'une longueur l_1, on doit effectuer le travail

$$L_{\text{I}} = p_1 l_1 \Sigma_1. \tag{7-164}$$

Posons

$$V_1 = l_1 \Sigma_1 \tag{7-165}$$

V_1 étant le volume de gaz déplacé par le piston *I* pendant l'intervalle de temps considéré.

Puisque

$$V_1 = v_1 G_1, \tag{7-166}$$

il vient

$$L_{\text{I}} = p_1 v_1 G_1. \tag{7-167}$$

En procédant de la même manière, on montrerait que le travail nécessaire pour déplacer le piston *II* a pour expression

$$L_{\text{II}} = p_2 v_2 G_2, \tag{7-168}$$

et le travail produit par le déplacement du piston *III*

$$L_{\text{III}} = pvG. \tag{7-169}$$

Le travail total est

$$L = L_{\text{III}} - (L_{\text{I}} + L_{\text{II}}),$$

ou encore, compte tenu de (7-167), (7-168) et (7-169):

$$L = pvG - p_1 v_1 G_1 - p_2 v_2 G_2. \tag{7-170}$$

D'autre part, nous savons que dans une transformation adiabatique le travail effectué provient d'une diminution de l'énergie interne du système

$$L = uG - (u_1 G_1 + u_2 G_2). \tag{7-171}$$

En égalant les seconds membres des équations (7-170) et (7-171), on obtient

$$(u + pv) G = (u_1 + p_1v_1) G_1 + (u_2 + p_2v_2) G_2 \qquad (7\text{-}172)$$

ou bien

$$iG = i_1G_1 + i_2G_2. \qquad (7\text{-}173)$$

Il en résulte que l'enthalpie du mélange obtenu dans l'écoulement est déterminée par la relation suivante:

$$i = \frac{i_1G_1 + i_2G_2}{G}. \qquad (7\text{-}174)$$

Connaissant l'enthalpie i et la pression p du gaz après le mélange, on peut trouver à l'aide des diagrammes d'état i-T ; i-p ; i-s du gaz les autres paramètres du mélange (T, v, s, etc.).

Dans le cas où sont mélangés des courants de gaz parfaits présentant des paramètres différents, les valeurs de v et T peuvent être exprimées analytiquement à l'aide des valeurs connues des paramètres du mélange.

Puisque pour un gaz parfait, dont la chaleur spécifique est invariable on a

$$i_1 = c_pT_1; \quad i_2 = c_pT_2 \quad \text{et} \quad i = c_pT \qquad (7\text{-}175)$$

(pour un gaz parfait dont la chaleur spécifique dépend de la température, ces relations feront intervenir la chaleur spécifique moyenne c_p^{moy}) *, on obtient de (7-174) compte tenu de (7-175)

$$T = \frac{T_1G_1 + T_2G_2}{G_1 + G_2}. \qquad (7\text{-}176)$$

Connaissant la température du gaz T ainsi obtenue et la pression p dans la chambre de mélange, on peut calculer, d'après l'équation de Clapeyron, le volume spécifique du gaz après le mélange

$$v = \frac{RT}{p}, \qquad (7\text{-}177)$$

R étant la constante des gaz du mélange déterminée par l'équation (1-59).

L'entropie d'un gaz parfait est déterminée univoquement par sa température et sa pression.

Mélange pendant le remplissage d'un volume. Un autre type important de mélange est le mélange pendant le remplissage d'un volume: un récipient de volume constant V_1 renfermant un gaz (un liquide) de paramètres p_1, v_1, T_1 (la masse de gaz dans le récipient sera désignée par G_1) reçoit, par une tuyauterie, une certaine quantité du même gaz (du même liquide) de paramètres p_2, v_2, T_2 (la masse de gaz introduit dans le récipient sera désignée par G_2) (fig. 7-20). Il est évident que la pression p_2 doit être supérieure à la pression p_1.

* L'enthalpie est comptée ici depuis 0 K.

Nous supposerons comme précédemment que ce mélange s'effectue adiabatiquement.

Désignons par Σ l'aire de la section droite du tuyau qui amène le gaz dans le récipient, par V_2 le volume occupé par G_2 kg de gaz à la pression p_2 et la température T_2 et par l_2 la longueur du tuyau occupée par la masse de gaz introduite.

Fig. 7-20.

Par un raisonnement analogue à celui que nous avons développé en étudiant le mélange précédent, on déduirait que le travail effectué pour amener le gaz dans le récipient a pour expression :

$$L_{II} = \Sigma l_2 p_2 = V_2 p_2 = v_2 p_2 G_2. \qquad (7\text{-}178)$$

Le récipient ayant un volume constant, il est évident que ni le gaz qui s'y trouvait avant le mélange ni celui qui s'y trouvera après le mélange (sa pression est supérieure à p_1) n'effectueront de travail.

Ainsi, dans la transformation considérée, le seul travail effectué est celui produit sur le gaz se trouvant dans le récipient avant le mélange

$$L = -L_{II} = -p_2 v_2 G_2. \qquad (7\text{-}179)$$

D'autre part, comme c'est le cas dans toute transformation adiabatique, le travail effectué dans le processus considéré provient d'une diminution de l'énergie interne du système

$$L = (u_1 G_1 + u_2 G_2) - uG, \qquad (7\text{-}180)$$

où u_1, u_2 et u sont les énergies internes du gaz respectivement dans le récipient avant le mélange, dans la tuyauterie et après le mélange ; G la masse du mélange. Il est évident que

$$G = G_1 + G_2.$$

En égalant les seconds membres des équations (7-179) et (7-180), on obtient

$$uG = u_1 G_1 + (u_2 + p_2 v_2) G_2, \qquad (7\text{-}181)$$

ou encore

$$uG = u_1 G_1 + i_2 G_2, \qquad (7\text{-}182)$$

d'où l'on tire

$$u = \frac{u_1 G_1 + i_2 G_2}{G_1 + G_2}. \qquad (7\text{-}183)$$

Comme le volume V_1 du récipient est connu et la masse du mélange égale à $(G_1 + G_2)$, il n'est pas difficile de déterminer le volume spécifique du mélange

$$v = \frac{V_1}{G_1 + G_2}. \qquad (7\text{-}184)$$

Connaissant u et v, on peut facilement déterminer les autres paramètres (p, T, s) du mélange à l'aide des diagrammes d'état.

Pour les gaz parfaits, en utilisant une méthode analogue à celle que nous avons appliquée pour les autres types de mélange, on peut obtenir les expressions de T et p du gaz après le mélange à partir des valeurs connues de p_1, T_1, p_2 et T_2.

En effet, puisque pour un gaz parfait (dont la chaleur spécifique est supposée indépendante de la température) on a

$$u_1 = c_v T_1; \quad i_2 = c_p T_2; \quad u = c_v T, \tag{7-185}$$

on obtient de (7-182):

$$T = \frac{T_1 G_1 + k T_2 G_2}{G_1 + G_2}, \tag{7-186}$$

où k est l'exposant isentropique du gaz parfait déterminé par l'équation (7-55).

La pression p du gaz après le mélange se déduit de l'équation de Clapeyron:

$$p = \frac{(G_1 + G_2) RT}{V_1}. \tag{7-187}$$

Connaissant T et p, il n'est pas difficile de trouver l'entropie de ce gaz parfait.

7-9. Compression des gaz dans les compresseurs

On appelle compresseur une machine destinée à la compression des gaz. Les compresseurs sont largement utilisés dans les diverses branches de la technique.

Suivant leur construction les compresseurs se classent en deux groupes: les compresseurs volumétriques (ou compresseurs à action

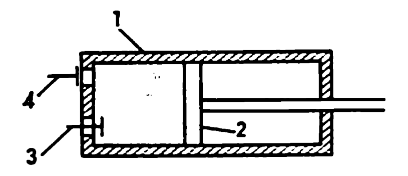


Fig. 7-21.

statique) et les compresseurs à aubage (ou compresseurs à action dynamique).

Parmi les compresseurs volumétriques on distingue: les compresseurs à piston et les compresseurs rotatifs.

Le principe de fonctionnement d'un compresseur à piston (fig. 7-21) est le suivant: dans le cylindre *1* le piston *2* est animé d'un mouvement rectiligne alternatif. Lorsque le piston se déplace de gauche à droite, le fluide moteur est aspiré (la soupape *3* est à ce moment ouverte) à une pression pratiquement constante (dans le cas notamment où l'on comprime de l'air atmosphérique, la pression de l'air dans le

cylindre est, au cours de l'aspiration, légèrement inférieure à la pression atmosphérique). Dès que le piston atteint sa position d'extrême droite, l'aspiration cesse, la soupape *3* se ferme et le piston commence à se déplacer dans le sens inverse, de droite à gauche. La pression dans le cylindre s'élève. Dès qu'elle atteint une valeur légèrement supérieure à celle du réservoir qui reçoit le gaz, la soupape *4* s'ouvre et le gaz comprimé est refoulé dans ce réservoir. Une fois qu'il a atteint la position d'extrême gauche, le piston commence à se déplacer de nouveau de gauche à droite et le cycle recommence.

Le piston est animé d'un mouvement rectiligne alternatif par une source de travail extérieure (moteur électrique, moteur à combustion interne, etc.), par l'intermédiaire d'un système bielle-manivelle.

Dans le compresseur rotatif le rôle du piston est rempli par un rotor. La fig 7-22 montre le schéma d'un compresseur à palettes qui est une variété de compresseurs rotatifs. Dans le corps *1* du compresseur tourne le rotor *2* excentré par rapport au corps. Dans les rainures du rotor glissent les palettes *3* qui sont constamment maintenues en contact avec les parois du corps extérieur par la force centrifuge. Le gaz contenu dans le réservoir à basse pression est aspiré à l'intérieur du corps de compresseur par la tubulure d'aspiration *4*. La portion de gaz renfermée entre deux palettes voisines est comprimée puisque, comme le montre la fig. 7-22, le volume de ce gaz diminue lors de la rotation du rotor grâce à l'excentricité de ce dernier par rapport au corps. Le gaz comprimé est refoulé à travers la tubulure de sortie *5*. L'examen de ce schéma montre que le principe de fonctionnement du compresseur rotatif est analogue à celui du compresseur à piston: dans l'un comme dans l'autre, la compression du gaz est obtenue par diminution du volume occupé par le gaz.

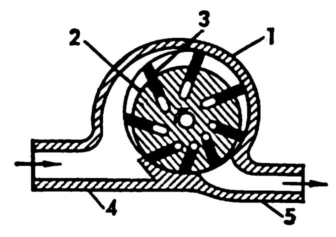


Fig. 7-22.

Les compresseurs à aubage sont représentés par deux types: les compresseurs centrifuges et les compresseurs axiaux, ces derniers étant basés sur un principe essentiellement différent de celui des compresseurs rotatifs et à piston.

Le principe de fonctionnement de ces compresseurs est illustré sur la fig. 7-23 qui représente un compresseur centrifuge. L'arbre *1* porte la roue à ailettes de travail *2*. Lorsque l'arbre et la roue tournent ensemble, le gaz aspiré par la tubulure d'entrée (à gauche sur la fig. 7-23) et remplissant l'espace entre les ailettes, est entraîné par ces ailettes qui lui impriment une haute vitesse: la rotation de la roue communique au gaz une grande énergie cinétique. Ensuite, ce gaz qui est animé d'une vitesse élevée arrive dans le dif-

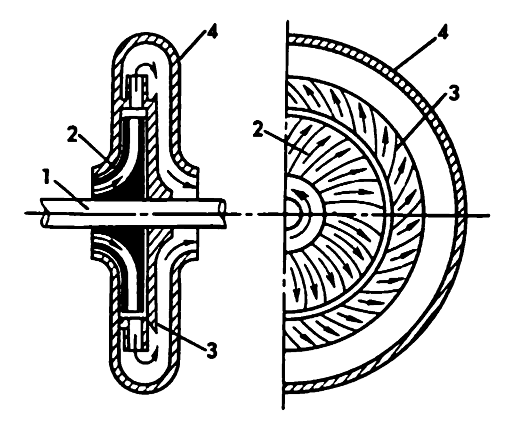


Fig. 7-23.

fuseur *3* dont les palettes sont fixées dans le corps immobile *4* du compresseur. Dans le diffuseur, la vitesse du gaz diminue et grâce au freinage l'énergie cinétique du gaz se transforme en énergie potentielle de pression. Le gaz à haute pression est refoulé à travers la tubulure de sortie.

Dans le compresseur axial, le gaz se déplace le long de l'axe et est comprimé dans plusieurs étages constitués par des roues mobiles et appareils de guidage.

Malgré les grandes différences de conception les divers types de compresseurs fonctionnent suivant les mêmes principes thermodynamiques.

Considérons tout d'abord la compression du gaz dans un compresseur à piston.

Il est commode d'analyser la compression du gaz dans le compresseur à l'aide du *diagramme dynamique* de ce compresseur. Ce diagramme traduit la variation de la pression régnant dans le cylindre compresseur en fonction du volume variable du gaz dans le cylindre ou, ce qui revient au même, de la course du piston (fig. 7-24). Le diagramme dynamique est relevé au moyen d'un indicateur dynamométrique, qui est un appareil spécial relié au compresseur.

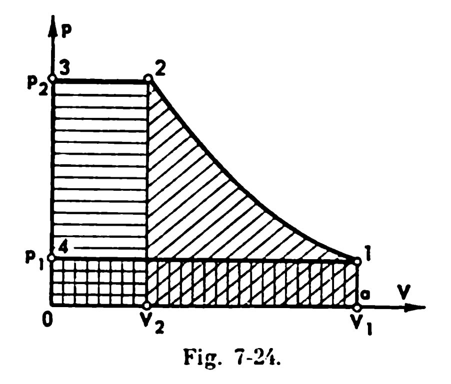


Fig. 7-24.

Dans ce diagramme le point *1* correspond à la position occupée par le piston lorsque tout le compresseur est rempli de gaz sous basse pression (le piston se trouve dans sa position d'extrême droite). Le volume du gaz est égal à V_1. La courbe *1-2* correspond à la compression du gaz de la pression p_1 à la pression p_2, les soupapes d'aspiration et de refoulement étant fermées. Au point *2*, la compression se termine et la pression du gaz atteint la valeur voulue p_2. A la fin de la compression (point *2*) le volume du gaz sera désigné par V_2. Les deux soupapes (d'aspiration et de refoulement) étant maintenues fermées au cours de la compression, la quantité de gaz pendant la compression reste inchangée. Le point *2* représente l'instant d'ouverture de la soupape de refoulement et la courbe *2-3* correspond au refoulement du gaz du cylindre au réservoir de haute pression. Au cours du refoulement *2-3* la quantité de gaz se trouvant dans le cylindre diminue. Le point *4* correspond à l'instant d'ouverture de la soupape d'aspiration et la ligne *4-1* au processus d'aspiration du gaz du réservoir de basse pression p_1 dans le cylindre compresseur. Au cours de la transformation *4-1* la quantité de gaz dans le cylindre augmente de zéro jusqu'à une valeur correspondant au remplissage du cylindre au point *1*.

Le diagramme dynamique ne doit pas être confondu avec le diagramme *p-V*: le diagramme *p-V* est construit pour une quantité de substance constante, tandis que le diagramme dynamique repré-

sente, comme nous le voyons, des processus se déroulant dans un cylindre où la quantité de gaz est variable *.

Passons maintenant au problème principal de l'étude thermodynamique de la compression du gaz dans le compresseur, autrement dit, déterminons la quantité de travail dépensé pour la compression du gaz. Le travail nécessaire à la compression du gaz dans la transformation *1-2* est donné par la relation

$$L_{1\text{-}2}=\int_{V_1}^{V_2} p\,dV. \qquad (7\text{-}188)$$

Le travail $L_{1\text{-}2}$ est toujours négatif parce qu'il est effectué sur le gaz ($V_1 > V_2$ et, par conséquent, $L_{1\text{-}2} < 0$). Dans le diagramme dynamique (fig. 7-24), $L_{1\text{-}2}$ est représentée par l'aire située sous la courbe 1-2 (hachurée obliquement).

Le travail effectué sur le gaz comprimé lorsque celui-ci est refoulé du cylindre du compresseur dans le réservoir à haute pression (transformation 2-3) se calcule à l'aide d'une relation analogue

$$L_{2\text{-}3}=\int_{V_2}^{V_3} p\,dV.$$

Comme la pression dans cette transformation reste constante ($p_2=\text{const}$), en sortant p_2 de sous le signe d'intégration, on obtient

$$L_{2\text{-}3}=p_2(V_3-V_2).$$

Le volume du gaz dans le cylindre au terme du refoulement étant $V_3 = 0$**, il vient:

$$L_{2\text{-}3}=-p_2V_2. \qquad (7\text{-}189)$$

Le travail $L_{2\text{-}3}$ est négatif parce qu'au cours de la transformation *2-3* il est effectué sur le gaz. Il est numériquement égal à l'aire du rectangle situé sous la transformation *2-3* (hachurée horizontalement) dans le diagramme dynamique.

Le point *4* correspond au début de l'aspiration du gaz à basse pression. Puisque la variation de la pression dans le cylindre à partir de p_2 (à l'instant de fermeture de la soupape *4*) jusqu'à p_1 (à l'instant d'ouverture de la soupape *3*), n'entraîne pas, comme on le voit dans le diagramme, de variation du volume ($V_3 = V_4 = 0$), aucun travail n'est effectué au cours de la transformation *3-4*:

$$L_{3\text{-}4}=0. \qquad (7\text{-}190)$$

* Les propriétés du diagramme p-V ne s'étendent qu'à une partie du diagramme dynamique, à savoir celle qui correspond à la transformation à quantité constante de la substance, c'est-à-dire à la courbe *1-2*.

** On ne tient pas compte de l'espace mort ou nuisible entre la tête du cylindre et la position d'extrême gauche (point mort gauche) du piston. On montrera plus bas que l'espace nuisible diminue la quantité du fluide moteur à déplacer.

Enfin, dans la transformation *4-1*, qui représente l'aspiration du gaz dans le cylindre du compresseur, le travail a pour expression

$$L_{4-1} = \int_{V_4}^{V_1} p\,dV = p_1V_1. \qquad (7\text{-}191)$$

L_{4-1} est positif parce que c'est le gaz en détente qui effectue (fournit) dans ce cas un travail. Dans le diagramme dynamique, le travail L_{4-1} est représenté par l'aire située sous la droite *4-1* (hachurée verticalement).

En additionnant L_{1-2}, L_{2-3}, L_{3-4} et L_{4-1}, on obtient le travail total de tout le cycle *1-2-3-4-1* :

$$L = p_1V_1 - p_2V_2 + \int_{V_1}^{V_2} p\,dV. \qquad (7\text{-}192)$$

En transformant $p\,dV$ comme suit

$$p\,dV = d\,(pV) - V\,dp, \qquad (7\text{-}193)$$

on peut mettre l'intégrale du second membre de l'équation (7-192) sous la forme :

$$\int_{V_1}^{V_2} p\,dV = (p_2V_2 - p_1V_1) - \int_{p_1}^{p_2} V\,dp. \qquad (7\text{-}194)$$

En portant (7-194) dans l'équation (7-192), on obtient le travail du compresseur à piston :

$$L = -\int_{p_1}^{p_2} V\,dp. \qquad (7\text{-}195)$$

Comme on le voit dans le diagramme dynamique, L est numériquement égal à l'aire *1-2-3-4-1* ; L est négatif, parce que la compression du gaz dans le compresseur nécessite un travail qui est fourni par une source extérieure.

La grandeur L porte le nom de travail technique du compresseur ; on voit aisément que sa valeur diffère notablement de celle de L_{1-2} qui constitue le travail de compression proprement dit du gaz dans le compresseur.

Si l'on désigne par G la masse du gaz comprimé par le compresseur pendant un cycle et qu'on tienne compte du fait que $V = vG$ et G reste constant au cours de la compression, on obtient de (7-195) l'expression suivante pour le travail de compression technique de 1 kg de gaz :

$$l = -\int_{p_1}^{p_2} v\,dp. \qquad (7\text{-}195a)$$

Il faut s'arranger pour organiser le cycle du compresseur de manière que le travail L dépensé pour comprimer le gaz de la pression p_1 à la pression p_2 soit aussi petit que possible et que la température du gaz après la compression ne soit pas trop élevée, en tout cas, inférieure à la température d'inflammation de l'huile utilisée pour la lubrification des parois internes du cylindre.

Il y a lieu de distinguer trois types de compression en raison de l'intérêt qu'elles présentent : la compression suivant une adiabatique, la compression suivant une isotherme et enfin la compression suivant une polytropique située entre une adiabatique et une isotherme.

Si le gaz est comprimé avec une vitesse suffisamment élevée et que le cylindre du compresseur possède une bonne isolation thermique, cette compression peut être considérée avec une bonne approximation comme une transformation adiabatique.

Si l'on suppose que le cylindre du compresseur est placé dans un thermostat à l'intérieur duquel est maintenue la température T_1 (qui est celle du gaz au début de la compression et qui correspond au point *1*) et si un échange thermique parfait est assuré entre le gaz contenu dans le cylindre et le thermostat, la chaleur dégagée pendant la compression du gaz sera évacuée en direction du thermostat, si bien que la compression sera réalisée suivant l'isotherme $T_1 = \text{const.}$

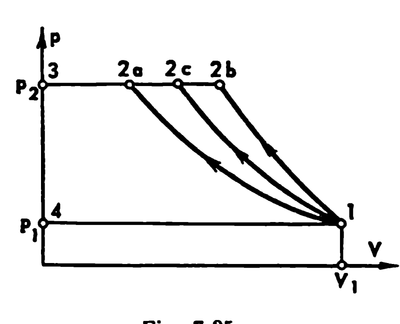


Fig. 7-25.

Comme nous l'avons vu au par. 7-5, la variation de p en fonction de V le long d'une isotherme présente une pente plus faible que suivant une adiabatique (voir fig. 7-8). Il en découle que dans le diagramme dynamique, la courbe de compression isotherme *1-2a* (fig. 7-25) présente une inclinaison plus faible que la courbe de compression adiabatique *1-2b*. On voit donc, d'après l'équation (7-195), que le travail technique du cycle à compression isotherme est inférieur au travail du cycle à compression adiabatique (l'aire *1-2a-3-4-1* est inférieure à l'aire *1-2b-3-4-1*). Ainsi, la compression isotherme est, du point de vue énergétique, plus avantageuse que la compression adiabatique. En outre, la compression isotherme satisfait mieux à la deuxième condition énoncée plus haut, à savoir en fin de compression elle assure la plus basse température possible du gaz ; en cas de compression isotherme $T_2 = T_1$.

En pratique, le dispositif équivalent à un thermostat permettant la réalisation isotherme de la compression est représenté par une chemise d'eau entourant les parois du cylindre du compresseur. L'eau qui baigne les parois du compresseur permet de refroidir le gaz comprimé. Etant donné que l'échange thermique se fait avec une vitesse finie, tandis que la compression du gaz dans le cylindre

se produit vite, la compression n'est jamais réalisée d'une manière parfaitement isotherme, mais suit une polytropique qui se situe entre une isotherme et une adiabatique (la courbe polytropique *1-2c* su la fig. 7-25); il est évident que l'exposant de cette polytropique $1 < n < k$ (en toute rigueur, l'exposant polytropique des courbes réelles de compression est variable, mais pour simplifier l'analyse nous pouvons admettre en première approximation que la valeur de n est la même pour toute la courbe de compression).

Le travail technique d'un cycle du compresseur se calcule, comme on l'a dit plus haut, à l'aide de l'équation (7-195). L'intégrale du second membre de l'équation (7-195) peut être déterminée avec la plus grande précision par intégration numérique du diagramme dynamique réel. Cependant dans de nombreux problèmes techniques importants, lorsque la pression du gaz p_2 ne dépasse pas 1000 à 2000 kPa (10 à 20 kgf/cm²), on peut considérer avec une précision suffisante pour les calculs d'estimation que le gaz à comprimer s'approche d'un gaz parfait obéissant à l'équation de Clapeyron.

De l'équation de la courbe polytropique

$$pv^n = p_1v_1^n$$

on obtient

$$v = \frac{p_1^{\frac{1}{n}}}{p^{\frac{1}{n}}} v_1. \qquad (7\text{-}196)$$

En portant l'expression de v dans l'équation (7-195a) et en intégrant, on obtient

$$l = -\frac{n}{n-1} p_1v_1 \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right]. \qquad (7\text{-}197)$$

Pour un gaz parfait, cette équation s'écrit compte tenu de (1-23)

$$l = -\frac{n}{n-1} RT_1 \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right]. \qquad (7\text{-}198)$$

La quantité de chaleur prise à 1 kg de gaz parfait au cours de sa compression peut être calculée à l'aide de l'équation (7-94) obtenue plus haut:

$$q_{1\text{-}2} = c_v \frac{k-n}{n-1} (T_1 - T_2).$$

Puisque $T_1 < T_2$, $q_{1\text{-}2}$ est négatif; cela se conçoit sans peine, puisque $q_{1\text{-}2}$ est la chaleur empruntée au gaz.

La pression et le volume spécifique du gaz au début et à la fin de la compression sont liés par l'équation habituelle de la courbe polytropique:

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^n, \qquad (7\text{-}199)$$

tandis que la température du gaz au début et à la fin de la compression se détermine à partir de l'équation connue (7-80)

$$\frac{T_2}{T_1}=\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}}$$

Compte tenu de cette dernière relation, l'équation (7-94) donnant la valeur de $q_{1\text{-}2}$ peut être mise sous la forme suivante:

$$q_{1\text{-}2}=-c_vT_1\frac{k-n}{n-1}\left[\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}}-1\right]. \qquad (7\text{-}200)$$

Pour les besoins de l'analyse comparative, il s'avère bien souvent utile de déterminer les caractéristiques du compresseur qui réalise la compression adiabatique du gaz. Les équations (7-197) et (7-198) obtenues plus haut pour la compression polytropique conservent naturellement leur forme à l'exposant polytropique n près qui est remplacé par l'exposant adiabatique k.

Il est intéressant de remarquer que la détermination du travail technique l du cycle du compresseur peut être abordée d'une manière différente présentant dans certains cas un problème indépendant.

Puisque, en vertu de l'équation du premier principe de la thermodynamique (2-44)

$$dq = di - v\,dp,$$

on a pour une transformation adiabatique ($dq = 0$):

$$v\,dp = di.$$

En portant cette relation dans l'équation (7-195a), on obtient pour la compression adiabatique du gaz

$$l_{ad}=-(i_2-i_1), \qquad (7\text{-}201)$$

où i_2 et i_1 sont les enthalpies du gaz respectivement au début et à la fin de la compression * (le signe moins devant la parenthèse indique que le travail est effectué sur le gaz).

Si, au cours de la compression, la chaleur est prise au gaz, il résulte de (2-52) et (7-195a) que

$$l=-(i_2-i_1-q_{1\text{-}2}). \qquad (7\text{-}202)$$

Cette relation signifie que dans ce cas le travail technique l du cycle de compression sera en valeur absolue inférieure de q_{1-2} (cette valeur est négative parce que la chaleur) est prise au gaz à l_{ad}.

Cette relation montre de toute évidence que plus la chaleur prise au gaz pendant la compression est grande, plus le travail nécessaire à la compression du gaz est petit.

A signaler une circonstance importante. Les équations (7-197), (7-198) pour l et (7-200) pour q_{1-2} ont été obtenues pour une compression réversible du gaz [l'équation (7-197) est applicable aux gaz réels tandis que l'équation (7-198) ne l'est qu'aux gaz parfaits]. Or, la compression réelle du gaz s'accompagne nécessairement de pertes plus ou moins grandes (qui dépendent des propriétés du gaz et des performances du compresseur utilisé) d'énergie par frottement qui se transforme en chaleur (désignons cette chaleur par q_{fr}). Donc, dans un compresseur réel qui comprime le gaz de la pression p_1 à la pression p_2, le travail technique

* Remarquons que cette équation est valable aussi bien pour les gaz parfaits que pour les gaz réels.

du cycle sera supérieur à celui donné par l'équation (7-197), la différence étant égale au travail nécessaire pour vaincre les frottements dans le compresseur l_{fr}. Il est clair que tout ce travail sera transformé en chaleur ($l_{fr} = q_{fr}$) qu'il faudra évacuer du gaz.

Pour exprimer la compression du gaz dans un compresseur réel (lorsqu'il y a frottement), on doit mettre l'équation (7-202) sous la forme

$$l_{réel} = -(i_2 - i_1 - q_{1\text{-}2} - q_{fr}), \tag{7-203}$$

où

$$l_{réel} = l + l_{fr} \tag{7-204}$$

est la somme du travail technique du cycle et du travail de frottement.

En ce qui concerne la variation de l'entropie du gaz pendant sa compression, la différence des entropies $s_2 - s_1$ au début et à la fin de la compression est déterminée par l'équation (7-105) obtenue pour la compression polytropique

$$s_2 - s_1 = c_n \ln \frac{T_2}{T_1},$$

où c_n, la chaleur spécifique au cours de la transformation polytropique (qui est constante dans cette transformation,) est déterminée, pour un gaz parfait, par la relation (7-101).

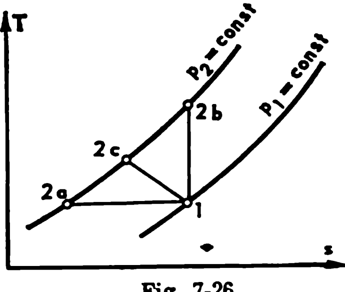


Fig. 7-26.

Puisque pour la compression polytropique d'exposant $1 < n < k$ on a toujours $T_2 > T_1$ et la chaleur $c_n < 0$ (voir fig. 7-9), alors $s_2 < s_1$, i.e. l'entropie du gaz diminue au cours de sa compression.

La compression polytropique est représentée dans le diagramme *T-s* (fig. 7-26) par la ligne à pente négative *1-2c* (la température augmente et l'entropie diminue) comprise entre les isobares p_1 et p_2.

Si la compression était une transformation adiabatique réversible, alors l'entropie du gaz resterait évidemment inchangée, i.e. $s_2 = s_1$, et la courbe représentative de cette transformation serait une droite verticale * (*1-2b*). Enfin, si la transformation était isotherme, sa courbe serait une horizontale (*1-2a*).

Dans certains cas on cherche à obtenir dans le compresseur une pression p_2 élevée pour une valeur relativement petite de p_1, autrement dit, à réaliser un compresseur caractérisé par un rapport élevé de la pression p_2 à p_1. Si la valeur de p_2/p_1 est suffisamment grande, la température T_2 prend souvent à la fin de la compression une valeur inadmissiblement élevée, même si le refroidissement des parois du cylindre du compresseur est assez parfait. Pour lever cette difficulté, on utilise des compresseurs multiétagés qui réalisent la compression du gaz dans plusieurs cylindres refroidis (fig. 7-27, *I*, *II*, *III*). Une particularité importante de ces compresseurs est que le gaz sortant d'un cylindre, avant d'être envoyé dans le cylindre suivant, est refroidi dans un échangeur de chaleur spécial (réfrigérateur). L'échangeur de chaleur qui présente des surfaces de refroidissement bien développées assure une évacuation de chaleur plus efficace que la

* Dans le cas d'une compression adiabatique irréversible l'entropie du gaz augmenterait grâce au dégagement de la chaleur de frottement et la ligne de transformation aurait une pente positive.

chemise d'eau. Ces échangeurs-réfrigérateurs permettent, après chaque étage du compresseur, d'abaisser la température pratiquement jusqu'à la température T_1 qui règne à l'entrée du compresseur.

La fig. 7-28 représente le diagramme dynamique d'un compresseur à trois étages. Dans le premier étage, le gaz subit une compression de la pression p_I à la pression p_{II} (la compression s'effectue suivant la

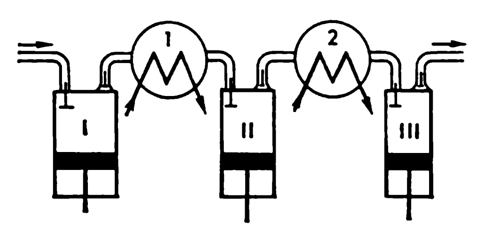


Fig. 7-27.

courbe polytropique *1-a*). Ensuite, le gaz quitte le cylindre du premier étage et dans l'échangeur *1* (fig. 7-27) il se refroidit suivant l'isobare p_{II} = const jusqu'à la température initiale T_I (le point *b*, de même que le point *1*, se situe sur l'isotherme *1-b-d-e* correspondant à la température T_1 = const). Puis le gaz arrive dans le cylindre du deuxième étage où il est comprimé jusqu'à la pression p_{III} suivant la courbe polytropique *b-c*. Après cela dans l'échangeur *2* (fig. 7-27) le gaz est refroidi suivant l'isobare p_{III} = const jusqu'à la température T_1. Enfin, le gaz caractérisé par les paramètres p_{III} et T_1 est envoyé dans le cylindre du troisième étage où il est comprimé jusqu'à la pression p_2 suivant la courbe polytropique *d-2*.

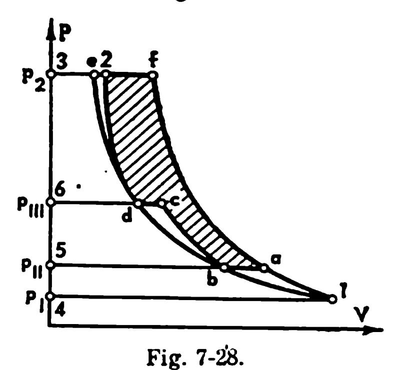


Fig. 7-28.

Le diagramme dynamique de la fig. 7-28 montre que, pour le même rapport p_2/p_1, l'emploi d'un compresseur multiétagé au lieu d'un compresseur monoétagé assure, en plus de la température plus faible du gaz comprimé, un gain appréciable en travail technique du cycle; ce gain est égal à l'aire *a-f-2-d-c-b-a* (hachurée sur la fig. 7-28).

Lorsqu'on analyse le principe de fonctionnement d'un compresseur multiétagé on se demande tout naturellement comment répartir le rapport des pressions p_2/p_1 entre les étages du compresseur. Pour résoudre ce problème, on part de la condition suivante: la distribution de la chute de pression entre les étages doit être telle que le travail technique total d'un cycle de tout le compresseur soit mini-

mal. L'analyse montre que dans un compresseur à m étages cette condition est réalisée pour un rapport des pressions par étage égal à

$$\frac{p_{\text{ét.sor}}}{p_{\text{ét.ent}}} = \sqrt[m]{\frac{p_2}{p_1}} \qquad (7\text{-}205)$$

pour tous les étages du compresseur.

Il en résulte que si à l'entrée de chaque étage du compresseur la température du gaz est la même, soit T_1, les quantités de chaleur q évacuées dans chaque étage du compresseur sont, en vertu de l'équation (7-200), aussi les mêmes. Cela signifie que les quantités de

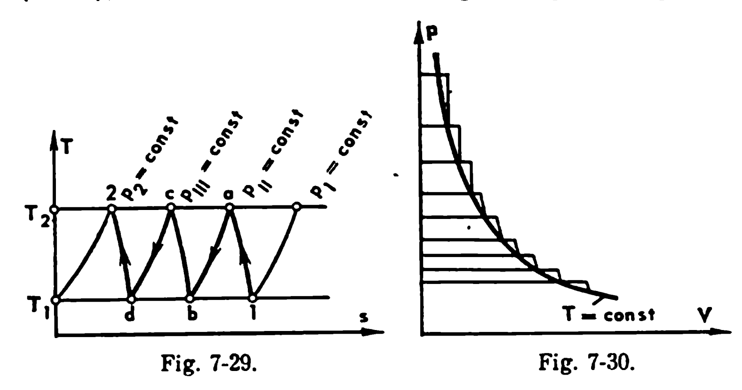


Fig. 7-29. Fig. 7-30.

chaleur transmises aux réfrigérateurs placés entre les étages sont aussi égales.

Enfin, l'équation (7-80) montre avec évidence que les chutes de température ont dans ce cas la même valeur dans tous les étages du compresseur.

Dans le diagramme T-s la compression dans un compresseur multiétagé affecte la forme indiquée sur la fig. 7-29.

Si le compresseur compte un nombre élevé d'étages, la compression représentée dans le diagramme dynamique sera très voisine de la compression isotherme (fig. 7-30). Le choix du nombre d'étages qui assurerait la compression désirée est guidé non seulement par des considérations thermodynamiques, mais, et surtout, par des considérations générales d'ordre technique et économique.

Il est à remarquer que jusqu'ici nous n'avons considéré que des diagrammes dynamiques idéalisés d'un compresseur à piston, lesquels diffèrent légèrement des diagrammes réels par ce qui suit.

Le compresseur est conçu de telle manière que le piston n'atteint pas la paroi gauche du cylindre lorsqu'il refoule le gaz (voir fig. 7-21). Aussi, existe-t-il dans le cylindre un espace dit espace mort ou nuisible, qui constitue jusqu'à 10 % du volume total du cylindre. Il est évident qu'à cause de cet espace mort tout le gaz ne quitte pas le cylindre au cours du refoulement : le gaz remplissant l'espace nuisible du cylindre reste à la pression p_2 (dans le diagramme dynamique réel représenté sur la fig. 7-31 à l'espace mort correspond le volume V_3).

Pendant la course de retour du piston la pression du gaz dans l'espace mort diminue progressivement (la courbe *3-4* de la fig. 7-31) et la soupape d'aspiration du cylindre ne s'ouvre qu'à l'instant où la pression du gaz dans l'espace mort devient quelque peu inférieure à p_1. En raison de la résistance hydraulique la soupape d'aspiration ne s'ouvrira que lorsque la pression dans le cylindre sera inférieure à celle qui règne dans le réservoir basse pression, et la soupape de refoulement lorsque la pression dans le cylindre sera supérieure à celle qui règne dans le réservoir haute pression. L'existence de l'espace mort dans le cylindre compresseur réduit la productivité du compresseur et diminue la quantité de gaz aspirée par le piston pendant un cycle.

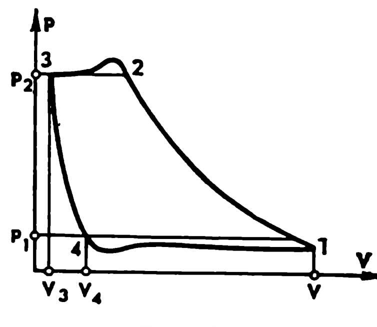


Fig. 7-31.

Par ailleurs, il faut noter que le travail technique dépensé en un cycle à la compression de 1 kg de gaz est le même qu'il y ait un espace mort ou non. En effet, comme le montre l'examen du diagramme dynamique (voir fig. 7-31), dans la compression polytropique *1-2*, le travail est dépensé pour comprimer de p_1 à p_2 le gaz qui occupait au début de la compression le volume V_1. En même temps, dans la transformation polytropique *3-4*, le gaz comprimé qui occupe l'espace mort du cylindre et se détend de la pression p_2 jusqu'à la pression p_1 effectue un travail; ce travail est produit par la quantité de gaz occupant le volume V_4 sous la pression p_1. Il en résulte que le travail technique du cycle d'un compresseur présentant un espace mort (désignons ce travail par L^*) peut être déterminé, compte tenu de (7-197), de la manière suivante:

$$L^* = -\frac{n}{n-1} p_1 V_1 \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right] + \frac{n}{n-1} p_1 V_4 \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right], \quad (7\text{-}206)$$

d'où

$$L^* = -\frac{n}{n-1} p_1 (V_1 - V_4) \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right]. \quad (7\text{-}207)$$

Puisque $(V_1 - V_4)$ est le volume de l'espace de travail du cylindre, la masse G^* du gaz aspiré (et par conséquent celle du gaz refoulé dans le réservoir haute pression) est égale à

$$G^* = \frac{p_1 (V_1 - V_4)}{RT_1}. \quad (7\text{-}208)$$

En exprimant la valeur de $p_1 (V_1 - V_4)$ à l'aide de cette dernière relation et en la portant dans (7-207), on obtient

$$L^* = -\frac{n}{n-1} RT_1 \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right] G^*,$$

d'où, pour 1 kg de gaz, on déduit une relation qui coïncide avec (7-198).

Comme c'est le cas dans toute machine réelle, le travail dépensé dans le compresseur réel pour comprimer le gaz est supérieur au travail technique du cycle, donné par l'équation (7-197) obtenue pour un compresseur parfait, c'est-à-dire sans tenir compte de plusieurs facteurs tels que le frottement entre le piston et le cylindre, entre la tige et la boîte d'étanchéité, un certain manque de bonne portée des soupapes et des boîtes d'étanchéité, l'échauffement du gaz

aspiré par les parois du cylindre qui s'échauffent elles-mêmes lors de la compression, les pertes déjà mentionnées dues au laminage dans les soupapes, etc.

Aussi, dans le calcul des compresseurs réels fait-on intervenir des coefficients qui tiennent compte du degré d'imperfection des divers organes. Le calcul détaillé des compresseurs réels sort du cadre du présent ouvrage.

On conçoit sans peine que la description des phénomènes se déroulant dans les compresseurs rotatifs ne diffère en rien de celle des compresseurs à piston.

En ce qui concerne les compresseurs à action dynamique (compresseurs centrifuges et compresseurs axiaux), l'analyse montre que malgré la grande différence apparente existant entre leur principe de fonctionnement et celui des compresseurs à piston, les phénomènes qui s'y manifestent sont régis par les mêmes relations thermodynamiques que ceux dans un compresseur à piston.

Pour en faire la preuve, écrivons l'équation du premier principe de la thermodynamique pour l'écoulement (2-64):

$$q_{1\text{-}2}=(i_2-i_1)+\frac{w_2^2-w_1^2}{2}+g\,(h_2-h_1)+l_{\text{tech}}+l_{fr}$$

relativement à l'écoulement du gaz dans un compresseur centrifuge (sans frottement). Affectons des indices *1* et *2* l'état du gaz respectivement dans la tubulure d'entrée et dans la tubulure de sortie du compresseur. La différence $h_2 - h_1$ peut être négligée étant donné sa petitesse. Ensuite, on peut supposer que $w_1 \approx \approx w_2 \approx 0$ parce que la vitesse w_1 du gaz à l'entrée des aubes du disque compresseur et la vitesse w_2 à la sortie du diffuseur sont effectivement très petites. S'agissant de la compression du gaz dans le compresseur, la valeur de l_{tech} qui figure dans la relation (2-64) n'est autre que le travail technique de compression du gaz pendant un cycle, déterminé par l'équation (7-195a). Désignons ce travail comme précédemment par l. Compte tenu de ces conventions, on obtient de (2-64):

$$q_{1\text{-}2}=(i_2-i_1)+l.$$

Dans cette équation $q_{1\text{-}2}$ est la chaleur prise au gaz pendant sa compression. La valeur de $q_{1\text{-}2}$ étant négative (la chaleur est enlevée), on obtient l'expression

$$l=-(i_2-i_1-q_{1\text{-}2})$$

qui coïncide avec l'équation (7-202) obtenue pour un compresseur à piston. On voit donc que la compression du gaz est décrite par les mêmes équations que le compresseur soit centrifuge ou à piston.

Pour conclure, quelques mots sur le *compresseur à jet* ou *éjecteur*. On appelle éjecteur un dispositif destiné à la compression et au déplacement des gaz, des vapeurs et des liquides. Le principe de fonctionnement de l'éjecteur repose sur le transfert de l'énergie d'un fluide se déplaçant à haute vitesse (fluide moteur) à un autre fluide (fluide à déplacer). La compression et le déplacement du fluide à déplacer sont obtenus par transmission à ce fluide d'une partie de l'énergie cinétique du fluide moteur au cours de leur mélange. Le schéma de principe de l'éjecteur est représenté sur la fig. 7-32. Le fluide moteur (le gaz ou la vapeur sous haute pression) se détend dans la tuyère *1*, pour arriver dans la chambre de mé-

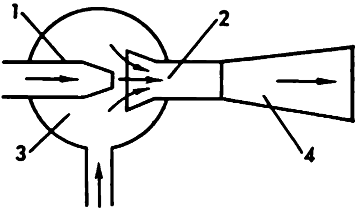


Fig. 7-32.

lange *2*. Cette chambre reçoit également le fluide à comprimer (le gaz ou la vapeur à basse pression) de la chambre aspiratrice *3*. De la chambre *2* le mélange des deux fluides est dirigé vers le diffuseur *4* où l'énergie cinétique du jet se transforme en énergie potentielle avec élévation de pression.

On remarquera que le processus de mélange qui s'opère dans l'éjecteur n'est autre que le mélange dans l'écoulement que nous avons étudié plus haut (par. 7-8). A noter l'irréversibilité du mélange dans l'éjecteur, étant donné qu'une partie de l'énergie cinétique du jet de travail est dépensée pour les pertes hydrodynamiques. C'est en fait la principale cause du faible rendement de l'éjecteur, qui est d'ailleurs compensé parfois par sa construction extrêmement simple.

La différence de principe qui existe entre l'éjecteur et le compresseur est que dans le premier la compression du gaz ou de la vapeur est réalisée non pas par une source extérieure de travail mécanique, mais par le fluide moteur mélangé avec le fluide à déplacer.

Selon la nature du fluide moteur et du fluide à déplacer on distingue les éjecteurs gaz-gaz, vapeur-gaz, liquide-gaz, liquide-liquide, vapeur-liquide. L'éjecteur vapeur-liquide est généralement appelé injecteur. Les fluides moteur et à déplacer peuvent être constitués aussi bien par une seule et même substance que par des substances différentes.

CHAPITRE 8

ÉCOULEMENT DES FLUIDES

8-1. Equations principales de l'écoulement des fluides

Dans le chap. 2 nous avons donné l'équation du premier principe de la thermodynamique pour l'écoulement d'un fluide:

$$q_{1\text{-}2}=(i_2-i_1)+\frac{w_2^2-w_1^2}{2}+g\,(h_2-h_1)+l_{\text{tech}}+l_{\text{fr}},$$

ou, sous forme différentielle,

$$dq=di+w\,dw+g\,dh+dl_{\text{tech}}+dl_{\text{fr}}.$$

La chaleur q fournie au fluide en écoulement étant égale à la somme de la chaleur extérieure q_{ext} et de la chaleur de frottement q_{fr}, soit

$$q=q_{\text{ext}}+q_{\text{fr}},$$

ces équations peuvent être mises sous la forme

$$q_{\text{ext }1\text{-}2}=(i_2-i_1)+\frac{w_2^2-w_1^2}{2}+g\,(h_2-h_1)+l_{\text{tech}} \qquad (8\text{-}1)$$

et

$$dq_{\text{ext}}=di+w\,dw+g\,dh+dl_{\text{tech}}.$$

Ces équations sont valables qu'il y ait ou non frottement visqueux contre les parois de la canalisation.

Si la tranche considérée du courant de fluide se trouve à un même niveau géométrique, on a $dh = 0$; si le courant de fluide ne produit et ne reçoit aucun travail technique on a $dl_{\text{tech}} = 0$. C'est ce cas particulier de l'écoulement d'un fluide que nous nous proposons d'étudier dans le présent paragraphe. Il est évident que l'équation (2-68b) prendra alors la forme

$$dq_{\text{ext}}=di+w\,dw. \qquad (8\text{-}2)$$

Cette équation montre que la chaleur fournie ou prise au fluide en écoulement (q_{ext}) est dépensée pour faire varier l'enthalpie (i) du fluide et sa vitesse d'écoulement (w).

Dans la plupart des problèmes techniques c'est l'étude de l'écoulement adiabatique, c'est-à-dire un écoulement sans échange de chaleur avec le milieu extérieur, qui présente le plus grand intérêt. Aussi, dans ce qui suit, allons-nous considérer surtout des écoulements adiabatiques.

Tout d'abord nous allons étudier les lois de l'écoulement adiabatique réversible, c'est-à-dire sans frottement (un écoulement parfait), et ensuite nous prendrons en compte l'irréversibilité de l'écoulement due au frottement.

Il va sans dire que la notion d'écoulement sans frottement est une idéalisation des propriétés du liquide parce que tous les liquides réels sont caractérisés par une viscosité plus ou moins grande. On dira d'un liquide qu'il est parfait s'il est absolument non visqueux. La notion de liquide parfait est très utile dans l'analyse de l'écoulement.

Appliquée à l'écoulement adiabatique ($dq_{ext} = 0$), l'équation (8-2) peut s'écrire sous la forme

$$di + w\,dw = 0. \tag{8-3}$$

On voit donc que si la vitesse de l'écoulement adiabatique augmente ($dw > 0$), son enthalpie diminue ($di < 0$) et inversement. Autrement dit, l'accélération de l'écoulement adiabatique se fait aux dépens de son enthalpie.

Considérons un cas particulier important dans la pratique, savoir, l'écoulement adiabatique réversible (c'est-à-dire sans frottement). Ecrivons l'équation du premier principe de la thermodynamique pour l'écoulement d'un fluide sous la forme

$$q_{1\text{-}2} = (u_2 - u_1) + (p_2v_2 - p_1v_1) + \frac{w_2^2 - w_1^2}{2} + g\,(h_2 - h_1) + l_{tech} + l_{fr}$$

ou encore, compte tenu de (2-66):

$$q_{ext\,1\text{-}2} = (u_2 - u_1) + (p_2v_2 - p_1v_1) + \frac{w_2^2 - w_1^2}{2} + g\,(h_2 - h_1) + l_{tech}. \tag{8-4}$$

Pour l'écoulement adiabatique ($q_{etx\,1\text{-}2} = 0$), sans travail technique ($l_{tech} =$ $= 0$), on obtient

$$u_1 + p_1v_1 + \frac{w_1^2}{2} + gh_1 = u_2 + p_2v_2 + \frac{w_2^2}{1} + gh_2. \tag{8-5}$$

Si le liquide est incompressible, alors $v_1 = v_2 = v$ et $dv = 0$.

De l'équation générale du premier principe de la thermodynamique (2-23)

$$dq = du + p\,dv$$

il résulte que dans le cas de l'écoulement adiabatique réversible (lorsqu'on a non seulement $q_{ext} = 0$, mais aussi $q_{tr} = 0$ et par conséquent, $q = 0$)

$$p\,dv = -du. \tag{8-6}$$

Il en découle que dans le cas d'un liquide incompressible ($dv = 0$) $du = 0$, c'est-à-dire $u_1 = u_2$, et l'équation (8-5) devient

$$p_1v + \frac{w_1^2}{2} + gh_1 = p_2v + \frac{w_2^2}{2} + gh_2. \tag{8-7}$$

Puisque $w = 1/\rho$, ρ étant la densité, on obtient

$$p_1+\frac{\rho\omega_1^2}{2}+\rho g h_1=p_2+\frac{\rho w_2^2}{2}+\rho g h_2. \qquad (8\text{-}7a)$$

L'équation (8-7a) représente l'expression analytique du premier principe de la thermodynamique pour l'écoulement adiabatique réversible d'un liquide incompressible et porte le nom d'*équation de Bernoulli*. Cette équation est connue depuis longtemps en mécanique des fluides où elle est déduite à partir des lois de Newton. L'équation de Bernoulli a une grande importance pratique étant donné qu'aux pressions basses tous les liquides (et dans certains cas les gaz) peuvent être considérés comme étant pratiquement incompressibles.

Si $h_1 = h_2$, l'équation (8-7a) peut s'écrire sous la forme

$$p_1+\frac{\rho w_1^2}{2}=p_2+\frac{\rho w_2^2}{2} \qquad (8\text{-}7b)$$

Le terme $\rho\omega^2/2$ porte le nom de *pression dynamique*, à la différence de la grandeur p qui est parfois appelée *pression statique*. La somme des pressions statique et dynamique donne la *pression totale*. L'équation (8-7b) montre que dans l'écoulement adiabatique réversible d'un liquide incompressible *, pour h = const, la pression totale est constante le long de l'écoulement. La pression statique est celle qui est mesurée par un manomètre entraîné avec le fluide. En cas d'arrêt de l'écoulement ($w = 0$), la pression statique devient égale à la pression totale.

En intégrant l'équation (8-3) entre deux points de l'écoulement, on obtient

$$i_1-i_2=\frac{w_2^2-w_1^2}{2}, \qquad (8\text{-}8)$$

d'où

$$w_2=\sqrt{2(i_1-i_2)+w_1^2}. \qquad (8\text{-}9)$$

L'équation (8-9) montre comment on peut déterminer la vitesse de l'écoulement adiabatique au point *2* (fig. 8-1) si l'on connaît sa vitesse au point *1* et la différence, ou chute, d'enthalpie entre les points *1* et *2*. De même que l'équation de départ (8-3), cette équation est valable aussi bien pour l'écoulement adiabatique réversible que pour l'écoulement adiabatique irréversible (avec frottement).

Pour calculer la variation d'enthalpie ($i_1 - i_2$) il est très commode d'utiliser le diagramme *i-s* **. Connaissant les paramètres du fluide au point *1* et un paramètre au moins au point *2* (par exemple, la pression p_2), il n'est pas difficile de trouver la valeur de i_2: si l'écoulement considéré est supposé adiabatique et réversible, il est

* Si la différence entre p_1 et p_2 n'est pas trop grande, i.e. telle que v_1 et v_2 soient voisines l'une de l'autre, l'équation (8-7b) peut être aussi appliquée, avec une certaine approximation, à un milieu compressible. Dans ce cas ρ est la densité moyenne du liquide dans l'intervalle considéré de pressions statiques.

** Le diagramme *i-s* a été proposé par R. Mollier pour simplifier les calculs de la variation d'enthalpie dans le cas des turbines à vapeur et d'autres appareils.

évident que les points *1* et *2* se situeront sur l'isentropique s = const qui est représentée dans le diagramme i-s par une droite verticale.

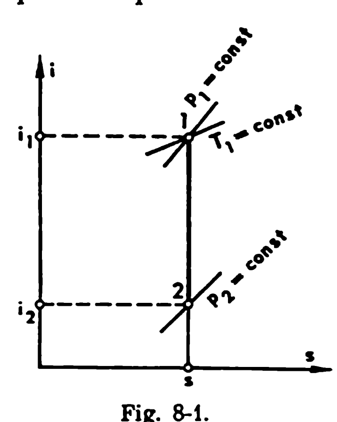


Fig. 8-1.

L'intersection de l'isentropique s = const et de l'isobare p_2 = const donne le point *2* (fig. 8-1).

On peut procéder d'une autre façon pour déterminer la vitesse d'écoulement au point *2* à partir des valeurs connues des paramètres d'état thermiques et de la vitesse au point *1* et de la pression au point *2*.

Rappelons, comme on l'a montré au chap. 2, que pour l'écoulement * sans frottement avec $l_{tech} = 0$ et $dh = 0$, est valable l'équation (2-73)

$$w\,dw = -v\,dp.$$

Il résulte de l'équation (2-73) que lorsque la pression diminue le long de l'écoulement ($dp < 0$), la vitesse du fluide augmente ($dw > 0$) et inversement.

En intégrant cette relation, on obtient

$$\frac{w_2^2}{2} - \frac{w_1^2}{2} = -\int_{p_1}^{p_2} v\,dp \qquad (8\text{-}10)$$

ou, ce qui revient au même,

$$\frac{w_2^2}{2} - \frac{w_1^2}{2} = \int_{p_2}^{p_1} v\,dp. \qquad (8\text{-}10a)$$

D'où

$$w_2 = \sqrt{2\int_{p_2}^{p_1} v\,dp + w_1^2}. \qquad (8\text{-}11)$$

L'équation (8-11) permet, de même que l'équation (8-9), de déterminer la vitesse du fluide en écoulement au point *2* si l'on connaît la vitesse au point *1* et la valeur de l'intégrale $\int_{p_2}^{p_1} v\,dp$. Il convient de souligner que sous sa forme générale l'équation (8-11) est applicable non seulement à l'écoulement adiabatique réversible mais aussi à un écoulement quelconque sans frottement ; en effet, cette équation a été obtenue à partir de la relation (2-73) que nous avons déduite sans faire aucune hypothèse sur le caractère de la transformation

* Non seulement adiabatique mais aussi de n'importe quel autre écoulement.

sauf celle que l'écoulement est sans frottement (en particulier, nous n'avons pas supposé que $dq_{ext} = 0$). En ce qui concerne les particularités de tel ou tel écoulement, elles seront utilisées pour calculer l'intégrale $\int_{p_2}^{p_1} v\,dp$ pour les différents écoulements, par exemple, isotherme, polytropique, etc. Cette intégrale prendra des valeurs qui dépendront du mode de variation de $v(p)$. Notamment, dans le cas de l'écoulement adiabatique réversible, les points *1* et *2* se situent sur l'isentropique et cette intégrale est égale à l'aire interceptée par l'isentropique et les isobares p_1 et p_2 (fig. 8-2).

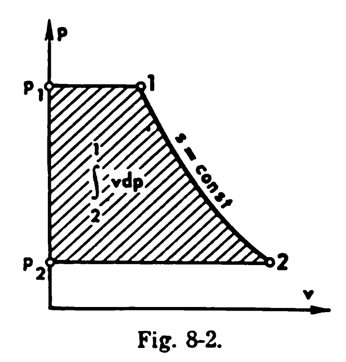


Fig. 8-2.

Dans le cas des gaz et des liquides réels, cette intégrale est calculée par des méthodes numériques à partir des données expérimentales sur les relations liant p, v et T, tandis que pour les gaz parfaits on utilise l'équation de l'adiabatique.

Ajoutons ce qui suit au sujet de l'intégrale $\int_{p_2}^{p_1} v\,dp$. La quantité de travail dépensé pour augmenter l'énergie cinétique de l'écoulement [sans frottement, pour $dh = 0$ et $dl_{tech} = 0$, voir (8-10a)], soit

$$\frac{w_2^2}{2} - \frac{w_1^2}{2} = \int_{p_2}^{p_1} v\,dp,$$

est égale à la différence entre le travail de détente $\int_{v_1}^{v_2} p\,dv$ et le travail de transvasement $(p_2v_2 - p_1v_1)$.

En effet, de la relation

$$v\,dp = d(pv) - p\,dv$$

il résulte que

$$\int_{p_1}^{p_2} v\,dp = (p_2v_2 - p_1v_1) - \int_{v_1}^{v_2} p\,dv, \tag{8-12}$$

d'où

$$\int_{p_2}^{p_1} v\,dp = \int_{v_1}^{v_2} p\,dv - (p_2v_2 - p_1v_1). \tag{8-13}$$

Puisque tout écoulement produit inévitablement un travail de transvasement, il est évident qu'on ne peut utiliser qu'une partie du travail effectué

par le système (ici par l'écoulement) lors de la détente, plus exactement la partie qui reste une fois qu'on a retranché ce travail de transvasement,

$$\frac{w_2^2}{2}-\frac{w_1^2}{2}.$$

Autrement dit, on ne peut transformer en autres formes de travail que la partie du travail de détente de l'écoulement qui est dépensée pour augmenter l'énergie cinétique. Etant donné ces considérations, la quantité $\int_{p_2}^{p_1} v\,dp$ est parfois appelée *travail utilisable*. Le sens de ce terme découle de ce qui précède.

Cherchons, avant de clore ce paragraphe, les relations qui lient la variation d'enthalpie $(i_1 - i_2)$ sur la portion d'écoulement entre les points *1* et *2* à la valeur du travail utilisable $\int_{p_2}^{p_1} v\,dp$.

De l'équation du premier principe de la thermodynamique écrite sous la forme (2-44)

$$dq = di - v\,dp$$

on obtient pour l'écoulement adiabatique réversible ($q_{ext} = 0$, $q_{fr} = 0$ et donc $q = q_{ext} + q_{fr} = 0$):

$$di = v\,dp \tag{8-14}$$

et, par conséquent,

$$i_1 - i_2 = \int_{p_2}^{p_1} v\,dp \tag{8-15}$$

8-2. Vitesse de propagation du son

Rappelons que par vitesse de propagation ou célérité du son dans un milieu on entend la vitesse de propagation d'une perturbation de faible amplitude dans ce milieu (une perturbation est dite de faible amplitude si la variation locale de la pression du milieu au point perturbé, c'est-à-dire l'amplitude de pression, est négligeable par rapport à la pression totale).

Soit à exprimer la valeur de la vitesse du son dans un milieu donné en fonction des paramètres thermodynamiques de ce dernier.

Considérons à cet effet le mécanisme de la propagation d'une perturbation de faible amplitude dans un milieu compressible. Supposons que dans un tube contenant du fluide compressible au repos (un gaz ou un liquide de densité ρ à une pression p) on introduise un piston (fig. 8-3). A un certain moment de temps ce piston commence à se déplacer avec une vitesse dw. Le gaz considéré étant compressible, il ne se déplacera pas tout de suite avec la vitesse du piston (comme cela se serait passé si au lieu de gaz, le piston faisait

avancer par exemple un cylindre métallique). Dans le cas envisagé, la couche de gaz située au voisinage immédiat du piston se trouve comprimée, et de ce fait, la pression du gaz dans cette couche augmente légèrement jusqu'à la valeur $p + dp$; puis c'est au tour de la couche de gaz contiguë à la première de se comprimer et ainsi de suite. Autrement dit, on voit se propager dans le gaz une onde de compression de faible amplitude qu'on peut se représenter comme une section AA (fig. 8-3) se déplaçant le long du gaz et telle qu'avant

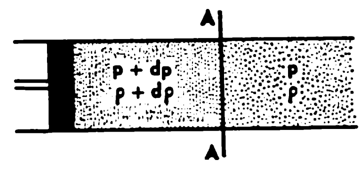


Fig. 8-3.

elle le gaz soit au repos, possède la pression p et la densité ρ (la zone non perturbée) et qu'après elle, il se déplace à la vitesse dw, ait la pression $p + dp$ et la densité $\rho + dp$ (la zone perturbée). Désignons par a la vitesse de déplacement de cette section le long du gaz, c'est-à-dire la vitesse de propagation de la perturbation de faible amplitude considérée. Pendant un temps $d\tau$ la section AA séparant la zone perturbée de la zone non perturbée parcourt une distance $a\,d\tau$. Il est évident que la masse de gaz non perturbé $dM_{\text{n.p.}}$ entraînée par cette section pendant le temps $d\tau$ est égale à

$$dM_{\text{n.p.}} = \rho \Sigma a\, d\tau, \tag{8-16}$$

c'est-à-dire au produit de la distance parcourue par la section AA, de l'aire de la section Σ du tube et de la densité ρ du gaz non perturbé. La masse de gaz perturbé dM_{p} que la section AA laissera derrière elle pendant ce temps sera évidemment égale à

$$dM_{\text{p}} = (\rho + d\rho)\, \Sigma\, (a - dw)\, d\tau. \tag{8-17}$$

Il importe de souligner qu'au lieu de la vitesse a de l'équation (8-16) il est nécessaire de faire intervenir ici la vitesse $(a - dw)$; puisque le gaz perturbé se déplace à la vitesse dw, il tend à « rattraper » la section AA qui se déplace par rapport à ce gaz perturbé avec une vitesse égale à $(a - dw)$ et non à a. La continuité de la masse de gaz renfermé dans le tube entraîne

$$dM_{\text{n.p.}} = dM_{\text{p}},$$

d'où, compte tenu de (8-16) et (8-17), il vient:

$$\rho a = (\rho + d\rho)\,(a - dw). \tag{8-18}$$

Cette équation comporte deux inconnues: w et a. Pour déterminer la vitesse a de propagation de la perturbation de faible amplitude étudiée cette équation doit être complétée encore d'une équa-

tion contenant les mêmes inconnues a et w. A ce titre il est commode de prendre l'équation des impulsions connue en mécanique, à savoir: la variation de la quantité de mouvement d'un corps de masse M est égale à l'impulsion reçue par ce corps sous l'effet d'une force F.

Pendant le temps $d\tau$ la vitesse de la masse de gaz non perturbé $dM_{\text{n.p.}}$ entraîné par la section AA et déterminé par l'équation (8-16) passe de zéro à dw. Donc, la variation de la quantité de mouvement de cette masse de gaz pendant le temps $d\tau$ est égale à $dw\, dM_{\text{n.p.}}$. La force agissant sur cette masse de gaz est égale au produit de l'aire de la section droite Σ du tube par la différence des pressions à gauche et à droite de la masse de gaz considérée, c'est-à-dire par la valeur de dp. L'impulsion de la force sera donc égale à $\Sigma\, dp\, d\tau$. Compte tenu de (8-16), l'équation des impulsions mentionnée plus haut prend la forme:

$$\Sigma\, dp\, d\tau = \rho \Sigma a\, d\tau\, dw,$$

d'où

$$dp = \rho a\, dw. \tag{8-19}$$

En résolvant conjointement les équations (8-18) et (8-19) et en négligeant les infiniment petits de deuxième ordre, on obtient

$$dp = a^2\, d\rho. \tag{8-20}$$

Il en résulte que la vitesse de propagation d'une perturbation de faible amplitude (la vitesse du son dans le milieu considéré) est donnée par la relation:

$$a = \sqrt{\frac{dp}{d\rho}}. \tag{8-21}$$

C'est Newton qui le premier utilisa cette équation en 1687 pour calculer la vitesse de propagation du son dans les gaz. Pour se servir de l'équation (8-21) il est nécessaire de connaître comment se produit la propagation des ondes sonores, c'est-à-dire les conditions dans lesquelles il faut calculer la dérivée $dp/d\rho$.

Newton estimait que la propagation du son dans les gaz se produisait de façon isotherme. En utilisant l'équation de Boyle-Mariotte pour la transformation isotherme d'un gaz parfait

$$pv = \text{const},$$

d'où il résulte que

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T = \frac{p}{\rho}, \tag{8-22}$$

Newton a calculé la vitesse de propagation du son dans l'air sous la pression atmosphérique normale et à la température ordinaire (l'air ayant de tels paramètres peut être considéré avec une bonne approximation comme un gaz parfait). Pourtant, les mesures directes de la vitesse de propagation du son dans l'air ont donné une valeur de a qui dépassait de 20 % environ la valeur obtenue par Newton.

La cause de cette différence a été établie par Laplace qui a remarqué que, les oscillations sonores se propageant dans le milieu très vite, aucun échange de chaleur si petit soit-il ne se produira entre les zones de dépression et de compression de l'onde sonore d'une part et le milieu extérieur d'autre part, si bien que les oscillations du milieu extérieur lors de la propagation d'une onde sonore peuvent être considérées comme adiabatiques et isentropiques. Pour cette raison, la dérivée intervenant dans l'équation (8-21) doit être prise à la condition $s = \text{const}$, c'est-à-dire

$$a = \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_s}. \tag{8-21a}$$

La relation (8-21a) porte le nom d'*équation de Laplace*.

L'équation de Laplace permet de calculer la vitesse de propagation du son dans un milieu lorsqu'on connaît la valeur de $(\partial p/\partial \rho)_s$.

La valeur de a calculée à partir de l'équation de Laplace est parfois appelée *vitesse thermodynamique du son* ou vitesse du son de fréquence zéro. Cela tient au fait que lorsque des oscillations sonores ayant des fréquences suffisamment élevées se propagent dans un gaz ou dans un liquide, l'hypothèse sur leur nature isentropique cesse d'être valable; à ces fréquences, la vitesse de propagation du son dépend déjà de la fréquence et diffère légèrement de la valeur de a donnée par l'équation de Laplace. Cependant, pour un large intervalle de fréquence présentant un intérêt pratique, l'équation de Laplace donne des valeurs de a qui coïncident avec les données expérimentales à quelques centièmes de p. cent près.

Puisque

$$\rho = \frac{1}{v},$$

on peut écrire l'équation de Laplace (8-21) sous la forme

$$a = \sqrt{-v^2\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s} \tag{8-23}$$

où $(\partial p/\partial v)_s$ est l'inverse de la compressibilité adiabatique de la substance.

Puisque les grandeurs v et $(\partial p/\partial v)_s$ sont des fonctions d'état, la vitesse du son a, déterminée à partir de l'équation de Laplace, est elle aussi une fonction d'état thermodynamique.

Remarquons que l'équation de Laplace est valable pour tous les milieux compressibles homogènes, y compris pour les corps solides possédant, par rapport aux gaz et aux liquides, une compressibilité faible mais de valeur finie déterminée. Ainsi, par exemple, pour la vapeur d'eau à la température de 100 °C et à la pression atmosphérique normale (98 kPa = 1 kgf/cm²), la compressibilité adiabatique est $(\partial v/\partial p)_s = -0{,}1259\cdot 10^{-4}$ m⁴·s²/kg², pour l'eau à la température de 20 °C et à la même pression $(\partial v/\partial p)_s = -0{,}4434\cdot 10^{-12}$ m⁴·s²/kg², alors que pour le fer à 20 °C $(\partial v/\partial p)_s \approx -6{,}14\cdot 10^{-16}$ m⁴·s²/kg², la vitesse du son dans chacun de ces milieux étant respectivement de

471, 1 505 et 5 130 m/s. Dans le cas d'un milieu absolument incompressible $(\partial v/\partial p)_s = (\partial v/\partial p)_T = 0$ et la vitesse du son est infinie.

Rappelons que plus haut (au par. 7-4), nous avons défini l'exposant isentropique à l'aide de la relation

$$k = -\frac{v}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s.$$

De (8-23) et (7-44) il découle que

$$a = \sqrt{kpv}. \tag{8-24}$$

L'équation (8-24) permet de déterminer la valeur de a à partir des valeurs connues de la pression p, du volume spécifique v du milieu et de l'exposant isentropique (adiabatique) k.

Compte tenu de l'équation de Clapeyron (1-23)

$$pv = RT,$$

on obtient pour un gaz parfait

$$a = \sqrt{kRT}. \tag{8-25}$$

Il en résulte que dans un gaz parfait la vitesse de propagation du son est proportionnelle à $\sqrt{T}$, le coefficient de proportionnalité dé-

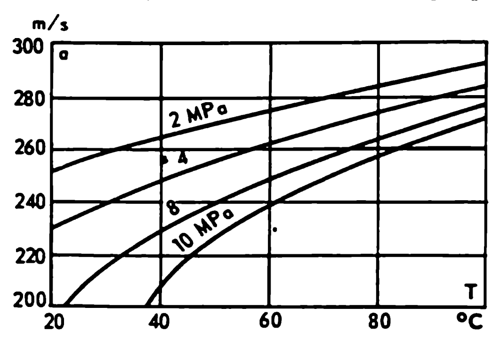


Fig. 8-4.

pendant de la nature du gaz (à cause de k et R qui prennent des valeurs différentes).

Il y a lieu de noter aussi que puisque [voir (1-32)]

$$R = \frac{8314}{\mu}\ \mathrm{J/(kg\cdot K)},$$

μ étant la masse moléculaire du gaz, il découle de (8-25) que la vitesse du son dans un gaz est d'autant plus grande que la masse moléculaire de ce gaz est plus petite.

Le tableau 8-1 donne les valeurs numériques de la vitesse de propagation du son a dans certains gaz : les valeurs de a sont calculées à l'aide de l'équation (8-25) à la température de 20 °C.

Soulignons une fois de plus que l'équation (8-24) est valable pour les gaz parfaits comme pour les gaz réels (ainsi que pour les liquides et les corps solides), tandis que l'équation (8-25) ne l'est que pour les gaz parfaits.

Tableau 8-1

Vitesse de propagation du son dans les gaz à la température 20 °C

Gaz	μ	R, J/(kg·K)	k	a, m/s
Hydrogène	2,016	4124	1,41	1305
Hélium	4,003	2077	1,66	1005
Vapeur d'eau	18,016	461,4	1,33	424
Azote	28,016	296,8	1,40	349
Air	28,960	287,0	1,40	343
Oxygène	32,000	259,8	1,40	327
Bioxyde de carbone	44,010	188,9	1,31	269
Fréon-12 (CCl_2F_2)	120,920	69,28	1,14	152

L'équation (8-25) montre que la vitesse de propagation du son dans un gaz parfait ne dépend que de sa température. Pour un gaz réel, la vitesse du son dépend non seulement de la température, mais aussi de la pression. Un exemple d'une telle variation nous est fourni par les courbes de la fig. 8-4, qui représentent la fonction $a = f(p, T)$ pour le gaz carbonique.

8-3. Ecoulement dans une tuyère convergente

Passons maintenant au calcul de l'écoulement des gaz.

Afin d'augmenter la vitesse du fluide en écoulement on utilise des conduits de forme profilée spéciale appelés *tuyères*. Une tuyère convergente est un conduit dont l'aire de la section diminue dans le sens de l'écoulement du fluide *.

Considérons l'écoulement adiabatique réversible, c'est-à-dire sans frottement, d'un gaz dans une tuyère reliée à un réservoir de gaz de grand volume (fig. 8-5). Ce volume est supposé si grand que l'écoulement du gaz à travers la tuyère pendant les intervalles de temps considérés n'affecte pas de façon appréciable la pression du gaz dans le réservoir. Désignons par p_1, v_1 et T_1 les paramètres du gaz dans le réservoir et par p_2 la pression du gaz à la sortie de la tuyère. Supposons que la pression p_2 est égale à la

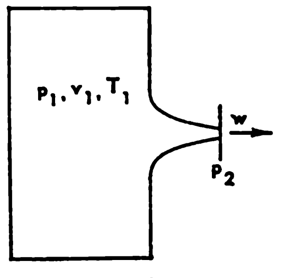


Fig. 8-5.

* Les tuyères de ce profil ne sont utilisées que pour des vitesses subsoniques. La forme des tuyères supersoniques sera décrite plus loin.

pression du milieu dans lequel arrive le gaz (l'importance de cette condition sera montrée plus loin).

Désignons par w_1 la vitesse du gaz à l'entrée de la tuyère.

Déterminons la vitesse d'écoulement w_2 du gaz à la sortie de la tuyère à partir des valeurs connues de w_1, p_1, v_1 et p_2.

Ce problème peut être résolu, comme il a été dit plus haut, à l'aide de l'équation (8-9):

$$w_2 = \sqrt{2(i_1 - i_2) + w_1^2},$$

la variation d'enthalpies ($i_1 - i_2$) pouvant être déterminée de façon commode à l'aide du diagramme *i-s*.

On peut résoudre ce problème par un autre procédé, en employant l'équation (8-11):

$$w_2 = \sqrt{2\int_{p_2}^{p_1} v\,dp + w_1^2},$$

où l'intégrale $\int_{p_2}^{p_1} v\,dp$ est calculée à partir des données expérimentales sur les relations liant p et v le long d'une isentropique.

La valeur de w_2 peut être facilement déterminée à l'aide de l'équation (8-11) pour le cas de l'écoulement adiabatique réversible d'un liquide non compressible. Puisque pour le liquide incompressible $v \neq f(p)$, la valeur de v dans l'équation (8-11) peut être sortie de sous le signe somme, et l'équation (8-11) devient

$$w_2 = \sqrt{2v(p_1 - p_2) + w_1^2}. \tag{8-26}$$

La valeur de w_2 peut être facilement calculée à l'aide de l'équation (8-11) dans le cas de l'écoulement d'un gaz parfait. De l'équation de l'adiabatique (7-51) il vient

$$v = \frac{p_1^{\frac{1}{k}}}{p^{\frac{1}{k}}} v_1. \tag{8-27}$$

En portant cette valeur de v dans l'équation (8-11) et en intégrant cette dernière, on obtient pour la vitesse d'écoulement du gaz dans la tuyère:

$$w_2 = \sqrt{2\frac{k}{k-1} p_1 v_1 \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}\right] + w_1^2}. \tag{8-28}$$

Si la vitesse de l'écoulement w_1 à l'entrée de la tuyère est négligeable devant w_2, l'équation (8-28) prend la forme

$$w = \sqrt{2\frac{k}{k-1} p_1 v_1 \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}\right]}. \tag{8-29}$$

Cette dernière équation montre que la vitesse w d'écoulement du gaz dans une tuyère est d'autant plus grande que le rapport des pressions p_2/p_1 est plus petit.

Pour calculer le débit du gaz G à travers la tuyère, on procède comme suit. Le volume du gaz s'écoulant dans la tuyère pendant l'unité de temps est évidemment égal à:

$$V = v_2 G,$$

où v_2 est le volume spécifique du gaz dans la section de sortie de la tuyère.

D'autre part, cette même valeur de V peut être déterminée par la relation

$$V = \Sigma w,$$

où Σ est l'aire de la section de sortie de la tuyère. Il en découle que

$$G = \frac{\Sigma w}{v_2}. \tag{8-30}$$

En substituant à v_2 son expression tirée de l'équation (7-50) *, soit

$$\frac{1}{v_2} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{1}{k}} \frac{1}{v_1}, \tag{8-31}$$

on obtient

$$G = \frac{\Sigma w}{v_1} \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{1}{k}}. \tag{8-32}$$

En portant dans cette dernière relation la valeur de w tirée de l'équation (8-29), on obtient

$$G = \Sigma \sqrt{2 \frac{k}{k-1} \frac{p_1}{v_1} \left[\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{2}{k}} - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k+1}{k}}\right]}. \tag{8-33}$$

L'équation obtenue relie la valeur du débit en masse d'un gaz parfait lors de l'écoulement adiabatique réversible à travers une tuyère ayant l'aire de la section de sortie Σ aux valeurs de p_1, v_1 et p_2. Cette équation permet aussi de résoudre le problème inverse, c'est-à-dire déterminer l'aire de la section de sortie Σ de la tuyère qui assurerait un débit donné G du gaz pour des paramètres donnés du gaz à l'entrée et à la sortie de la tuyère.

L'analyse de la variation du débit G en fonction du rapport de la pression p_2 du gaz à la sortie de la tuyère à la pression p_1 du gaz à son entrée (désignons ce rapport par ψ), donnée par l'équation (8-33), a permis de représenter cette variation sur la fig. 8-6 (la courbe *1-K-O*). Il est évident que pour $\psi = 1$ on a $G = 0$. Lorsque ψ diminue,

* A l'aide de cette relation on peut calculer la valeur de v_2. La température T_2 du gaz à la sortie de la tuyère peut être calculée à l'aide de l'équation de Clapeyron lorsqu'on connaît p_2 et v_2.

G augmente, atteint son maximum pour une certaine valeur de ψ, puis, conformément à l'équation (8-33), diminue et finit par s'annuler pour $\psi = 0$.

En comparant les variations de $G = f(\psi)$ déterminées par l'équation (8-33) avec les données expérimentales sur l'écoulement des gaz dans les tuyères on se trouve devant une situation bien curieuse. Dans l'intervalle des valeurs de ψ comprises entre l'unité et la valeur correspondant au débit maximal les calculs faits à l'aide de l'équation (8-33) concordent bien avec les données expérimentales (la branche de droite de la courbe sur la fig. 8-6). Quant aux valeurs de ψ comprises entre la valeur correspondant au débit maximal et zéro, un résultat étonnant a été constaté : la diminution de la pression du milieu en aval de la tuyère n'a pas eu d'effet sur le débit du gaz, celui-ci est resté constant pour tout cet intervalle de variation de ψ. La courbe de la fonction $G = f(\psi)$ qui correspond à l'écoulement réel est représentée en traits pleins sur la fig. 8-6. Pour expliquer cette divergence entre la théorie et l'expérience, B. de Saint-Venant a avancé en 1839 l'hypothèse selon laquelle il est impossible, lors de la détente du gaz dans une tuyère convergente, d'obtenir une pression de gaz inférieure à une pression critique * p^* correspondant au débit maximal du gaz à travers cette tuyère. Cela veut dire que si dans le milieu en aval de la tuyère règnent des pressions aussi petites que l'on veut, inférieures à p^*, alors la pression du gaz dans la section de sortie reste constante et égale à p^*. La partie rectiligne de la courbe $G = f(\psi)$ sur la fig. 8-6 correspond donc simplement à la valeur constante de $p_2 = p^*$. Des études ultérieures ont démontré la justesse de cette hypothèse. Aussi, la conclusion faite précédemment, savoir que la vitesse w du gaz à la sortie de la tuyère augmente lorsque ψ diminue, doit-elle être précisée : cette augmentation se produit tant que p_2 ne tombe pas jusqu'à p^*. La diminution ultérieure de la pression en aval de la tuyère n'entraîne aucune augmentation de w.

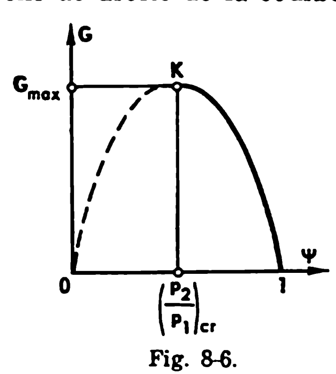


Fig. 8-6.

Ce qui vient d'être dit est illustré par le graphique de la fig. 8-7, qui représente les variations de la pression p_2 dans la section de sortie de la tuyère en fonction de la pression p_{mil} du milieu.

L'examen de cette figure montre que pour $p_2 > p^*$ la pression du gaz dans la section de sortie de la tuyère est égale à la pression du milieu dans lequel le gaz s'écoule de la tuyère. Pour $p_{mil} < p^*$ la pression du gaz p_2 dans la section de sortie de la tuyère reste constante et égale à la pression critique p^*.

* Cette pression ne doit pas être confondue avec la pression au point critique sur la courbe de saturation.

Voyons ce qui se produit dans la tuyère lorsque la pression du milieu extérieur tombe jusqu'à p^*. Recherchons à cet effet le maximum de l'expression (8-33). G atteint son maximum à l'instant où la différence entre crochets du second membre de l'équation (8-33) est maximale. En la différentiant par rapport à ψ et en égalant la dérivée obtenue à zéro (conformément aux règles d'obtention de l'extrémum), il vient

$$\frac{2}{k}\psi^{\frac{2}{k}-1}-\frac{k+1}{k}\psi^{\frac{1}{k}}=0.$$

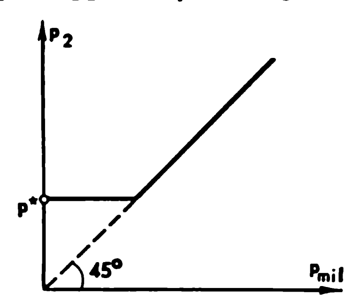


Fig. 8-7.

En désignant par ψ_{cr} la valeur de ψ pour $G = G_{max}$ (et, par conséquent, pour $p_2 = p^*$), on déduit de cette relation

$$\psi_{cr}=\left(\frac{2}{k+1}\right)^{\frac{k}{k-1}}. \qquad (8\text{-}34)$$

Cette dernière relation montre que le rapport critique des pressions $\psi_{cr} = p^*/p_1$ dépend de k, mais faiblement ; en effet, $\psi_{cr} = 0{,}53$ pour $k = 1{,}4$ et $\psi_{cr} = 0{,}55$ pour $k = 1{,}3$. On voit donc que la variation de ψ n'est pas grande. Pour les calculs d'appréciation on peut, en première approximation, négliger les variations de ψ_{cr} en fonction de k et admettre que $\psi_{cr} \approx 0{,}5$.

L'équation (8-29) obtenue plus haut permet de calculer la vitesse d'écoulement d'un gaz parfait dans une tuyère à partir des valeurs connues de p_1, v_1 et $\psi = p_2/p_1$. Pour déduire de l'équation (8-29) une expression donnant la vitesse d'écoulement du gaz dans la tuyère pour un débit maximal (désignons cette vitesse par w^*), il faut porter dans cette équation la valeur de ψ_{cr} tirée de l'équation (8-34). En réalisant cette substitution, on obtient

$$w^*=\sqrt{2\frac{k}{k+1}p_1v_1}. \qquad (8\text{-}35)$$

Respectivement, l'expression donnant le débit maximal à travers la tuyère est obtenue de (8-33) à l'aide de (8-34)

$$G_{max}=\Sigma\sqrt{2\frac{k}{k+1}\frac{p_1}{v_1}\left(\frac{2}{k+1}\right)^{\frac{2}{k-1}}}. \qquad (8\text{-}36)$$

Remplaçons maintenant les grandeurs v_1 et p_1 de l'équation (8-35) par les paramètres du gaz p^* et v^* dans la section de sortie de la tuyère. De l'équation de l'adiabatique (7-51) il résulte que

$$v_1=v^*\left(\frac{p^*}{p_1}\right)^{\frac{1}{k}}. \qquad (8\text{-}37)$$

En remplaçant dans cette relation le rapport p^*/p_1 conformément à l'équation (8-34), on obtient

$$v_1 = v^* \left(\frac{2}{k+1}\right)^{\frac{1}{k-1}}. \qquad (8\text{-}38)$$

Quant à p_1, elle s'exprime en fonction de p^* à l'aide de la même équation (8-34) :

$$p_1 = p^* \left(\frac{2}{k+1}\right)^{-\frac{k}{k-1}}. \qquad (8\text{-}39)$$

En portant dans l'équation (8-35) les valeurs obtenues de v_1 et p_1, il vient :

$$w^* = \sqrt{kp^*v^*}. \qquad (8\text{-}40)$$

Comme le montre la comparaison de l'expression de w_{max} avec l'équation (8-24), la valeur de w^* est égale à la vitesse locale du son * dans la section de sortie de la tuyère :

$$w^* = a. \qquad (8\text{-}40a)$$

C'est justement cette circonstance qui explique les « étrangetés » signalées plus haut au sujet de la relation $G = f(\psi)$. En effet, en déduisant l'équation de Laplace pour la vitesse du son, on a dit que toute perturbation de faible amplitude, y compris une variation de pression, se propageait dans le milieu compressible avec une vitesse égale à la vitesse du son. Si, à un certain instant, on diminue la pression p_2 en aval de la tuyère, l'onde de dépression se propagera le long du fluide dans le sens opposé à celui de l'écoulement ; une nouvelle distribution des pressions (pour la même valeur de la pression p_1 du gaz en amont de la tuyère) s'établira le long de la tuyère et la vitesse du fluide augmentera. Remarquons que l'onde de dépression se propagera le long de la tuyère avec une vitesse relative égale à $(a - w)$. Considérons maintenant le cas où la pression p_2 du milieu dans lequel s'écoule le gaz est égale à p^* et la vitesse d'écoulement égale à la vitesse locale du son ; si l'on diminue la pression du milieu au-dessous de p^*, l'onde de dépression ne pourra pas se propager le long de la tuyère parce que sa vitesse relative $(a-w)$ sera nulle car dans ce cas $w = a$. Il n'y aura aucune redistribution des pressions le long de la tuyère et, bien que la pression du milieu diminue en aval de la tuyère, la vitesse d'écoulement restera la même et égale à la vitesse

* Puisque, comme le montre la relation (8-24), la vitesse a de propagation du son dépend de p et de v, et lors de l'écoulement adiabatique du gaz sa pression et par conséquent son volume spécifique varient le long de la tuyère, la vitesse du son dans le gaz sera différente pour les diverses sections de la tuyère. C'est pour cette raison précisément qu'on emploie le terme de « vitesse locale du son » pour désigner la vitesse de propagation du son dans le gaz lorsque les paramètres correspondent à la section donnée de la tuyère.

locale du son à la sortie de la tuyère. D'après une expression imagée de O. Reynolds, dans ce cas le fluide en écoulement dans la tuyère « ignore » que la pression en aval de la tuyère a diminué. Aussi, pour $0 \leqslant \psi \leqslant \psi_{cr}$ le débit du gaz à travers la tuyère reste-t-il constant et égal à G_{max}.

Lorsqu'on étudie l'écoulement dans une tuyère, la question se pose tout naturellement de savoir comment et à partir de quels critères choisit-on la forme de la tuyère, c'est-à-dire les aires de ses sections d'entrée et de sortie, sa longueur et son profil? Quant aux pressions p_1 à l'entrée et p_{mil} à la sortie de la tuyère, elles sont généralement données d'avance. Si le débit du gaz est aussi donné, les aires des sections d'entrée et de sortie sont calculées à l'aide d'une relation du type (8-30):

$$G = \frac{\Sigma_{ent} w_1}{v_1} = \frac{\Sigma_{sor} w_2}{v_2}. \tag{8-41}$$

La vitesse du gaz à la sortie de la tuyère est calculée, dans le cas général, à l'aide de l'équation (8-28) et, pour $w_1 \ll w_2$, au moyen de l'équation (8-29). De ce qui précède il découle que la longueur de la tuyère n'intervient aucunement dans les relations thermodynamiques qui déterminent l'écoulement adiabatique réversible. Cela signifie que dans le cas d'un tel écoulement la longueur de la tuyère, c'est-à-dire la distance séparant la section d'entrée (Σ_{ent}) de la section de sortie (Σ_{sor}) calculées et réunies entre elles par une conduite progressive, n'a pas d'importance. Cependant, une tuyère destinée à un écoulement réel possède une longueur déterminée par les sections d'entrée et de sortie et par l'angle de conicité ; ce dernier est choisi de manière à rendre minimales les pertes par frottement.

Lorsqu'on calcule l'écoulement d'un gaz parfait dans une tuyère pour des valeurs données de p_1 et p_{mil}, il convient avant tout de comparer le rapport p_{mil}/p_1 avec la valeur de ψ_{cr} donnée par l'équation (8-34).

Pour

$$\frac{p_{mil}}{p_1} > \psi_{cr},$$

on a

$$p_2 = p_{mil},$$

et le calcul devra être effectué avec les équations (8-29) et (8-33).

Si

$$\frac{p_{mil}}{p_1} = \psi_{cr},$$

on a

$$p_2 = p_{mil} = p^*,$$

et l'on se servira alors des équations (8-35) et (8-36).

Enfin, si

$$\frac{p_{mII}}{p_1} < \psi_{cr},$$

on a

$$p_2 = p^* > p_{mII}$$

et l'écoulement devra être calculé, comme dans le cas précédent, à l'aide des équations (8-35) et (8-36).

Quant à la vitesse d'écoulement des gaz réels, elle est calculée, comme nous l'avons dit plus haut, avec les équations (8-9) ou (8-11) à l'aide du diagramme *i-s* ou des données connues sur les relations existant entre p, v et T selon le schéma décrit précédemment. L'aire

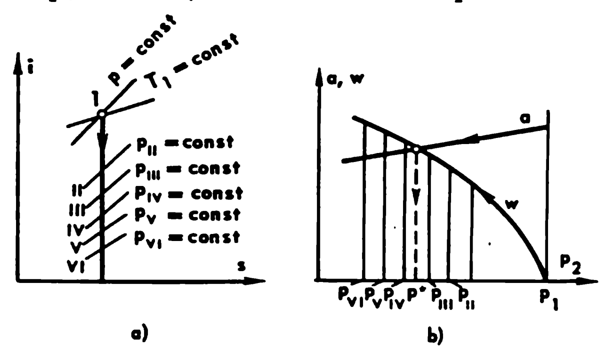


Fig. 8-8.

de la section de sortie de la tuyère est déterminée à partir de l'équation (8-30) qui, de toute évidence, est valable pour l'écoulement de n'importe quel fluide.

Dans le cas de l'écoulement adiabatique réversible d'un gaz réel on détermine p^* en procédant comme suit. On construit le graphe traduisant les variations de la vitesse d'écoulement w dans la tuyère en fonction de p_2 pour des paramètres donnés (p_1 et T_1) du gaz à l'entrée de la tuyère. Rappelons que, l'écoulement étant supposé adiabatique et réversible, les états du gaz réel correspondant à la détente dans la tuyère seront situés dans le diagramme *i-s* sur une isentropique au-dessous du point *1* qui représente les paramètres du gaz à l'entrée de la tuyère (fig. 8-8, *a*). En déterminant pour les différentes isobares $p_2 < p_1$ les valeurs de i_2 aux points d'intersection de ces isobares avec l'isentropique s = const et en utilisant l'équation (8-9) qui prend pour le cas $w_1 \ll w_2$ la forme

$$w = \sqrt{2(i_1 - i_2)}, \tag{8-42}$$

nous trouvons les valeurs de w correspondant à chaque valeur de p_2 (désignons-les par p_{II}, p_{III}, p_{IV}, etc.). Portons les valeurs de w ainsi obtenues sur le graphe $w = f(p_2)$ de la fig. 8-8, *b*; il est évident

que $w = 0$ pour $p_2 = p_1$. Cherchons la vitesse a du son dans le gaz pour les états correspondant aux points d'intersection de chacune des isobares p_{II}, p_{III}, p_{IV}, etc. avec l'isentropique. Ces valeurs de a sont prises dans les tables donnant la vitesse du son en fonction des paramètres d'état (de telles tables sont dressées pour un grand nombre de substances) ou bien sont calculées par l'équation de Laplace à l'aide de données connues sur la compressibilité adiabatique du gaz considéré. Plus la pression est basse sur l'isentropique, plus la vitesse du son dans le gaz réel est faible. Portons sur le graphe $w = f(p_2)$ les valeurs de a correspondant aux différentes valeurs de p_2 (p_{II}, p_{III}, p_{IV}, etc.). Il est évident que le point d'intersection des courbes $w = f(p_2)$ et $a = \varphi(p_2)$ correspondra à une valeur de p_2 telle que la vitesse d'écoulement du gaz réel dans la tuyère (l'écoulement étant supposé adiabatique réversible) soit égale à la vitesse locale du son. Cela signifie que la pression p_2 sera justement la pression critique d'écoulement p^*.

Les paramètres du gaz réel à la sortie de la tuyère tels que le volume spécifique, la température et autres peuvent être déterminés à l'aide du diagramme *i-s*, étant donné que la position du point *2* sur ce diagramme est connu (voir fig. 8-1).

Une question peut se poser: pourquoi a-t-on recours à ces appareils spéciaux que sont les tuyères pour augmenter l'énergie cinétique d'un fluide en écoulement? Pourquoi ne peut-on pas utiliser à cet effet par exemple l'écoulement d'un gaz à travers un orifice pratiqué dans la paroi d'un réservoir à haute pression ou dans un tube de section constante raccordé à cet orifice, en calculant la section de l'orifice ou du tube à l'aide de l'équation (8-33)? Une telle

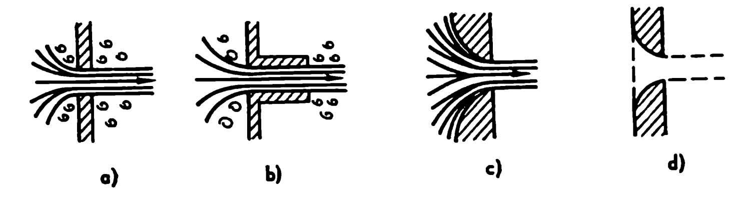


Fig. 8-9.

question est bien légitime parce que, comme nous l'avons déjà fait remarquer, les relations thermodynamiques décrivant l'écoulement des fluides ne font intervenir qu'une seule caractéristique géométrique du canal qui est la valeur de sa section de sortie Σ_{sor} (pour le cas $w_1 \ll w_2$).

L'emploi des tuyères s'explique par le fait qu'en pratique on cherche à réaliser des appareils servant à transformer l'énergie d'un gaz comprimé en énergie cinétique d'écoulement de manière à minimiser les pertes irréversibles par frottement.

Lorsqu'un gaz s'écoule à travers un orifice, il se forme, à l'avant et à l'arrière des bords vifs de cet orifice, de multiples tourbillons qui provoquent une perte considérable de l'énergie de l'écoulement (fig. 8-9, *a*). Des pertes d'énergie moins grandes, mais tout de même appréciables, ont lieu aussi dans le cas où le fluide s'écoule non pas à travers un orifice mais dans un tube de section constante raccordé à cet orifice (fig. 8-9, *b*). C'est pour cette raison qu'au lieu de faire couler le fluide à travers un orifice on l'envoie dans une tuyère, c'est-à-dire

dans une conduite dont l'aire de la section diminue progressivement avec la longueur (fig. 8-9, *c*). Pour réduire la résistance hydraulique, on apporte des soins particuliers à l'usinage de la surface intérieure de la tuyère.

Une tuyère convergente peut être considérée comme un tube dont la partie d'entrée est réalisée sans bords vifs et la partie de section constante est réduite au minimum (fig. 8-9, *d*), puisque, comme il en résulte de l'équation (8-30) la vitesse du gaz reste inchangée s'il s'écoule adiabatiquement et sans frottement dans un tube de section constante *.

8-4. Passage par la vitesse du son. Tuyère de Laval

Passons maintenant à l'étude de certaines lois générales qui régissent l'écoulement des fluides dans les conduites.

Lorsqu'un fluide s'écoule le long d'une conduite, pour toute section de celle-ci est valable l'équation suivante

$$G=\frac{\Sigma w}{v}, \tag{8-43}$$

où G est le débit en masse du gaz ; Σ, l'aire de la section droite de la conduite ; w, la vitesse du fluide et v, le volume spécifique du fluide dans la section considérée de la conduite [plus haut cette équation a été appliquée à la section de sortie de la tuyère, voir (8-30)].

En vertu de l'hypothèse de continuité il est évident que dans un écoulement stationnaire le débit du fluide est le même dans toutes les sections, c'est-à-dire

$$\frac{\Sigma w}{v}=\text{const.} \tag{8-44}$$

En mécanique des fluides, cette équation porte le nom d'*équation de continuité*.

En prenant les logarithmes de cette dernière équation, on obtient

$$\ln \Sigma + \ln w - \ln v = \text{const}; \tag{8-45}$$

et, en différentiant la relation (8-45), il vient

$$\frac{d\Sigma}{\Sigma}=\frac{dv}{v}-\frac{dw}{w}. \tag{8-46}$$

C'est l'équation de continuité sous forme différentielle.

Ecrivons l'équation (2-73), valable pour un écoulement sans frottement pour $l_{\text{tech}} = 0$ et $dh = 0$:

$$w\,dw = -v\,dp,$$

sous la forme

$$\frac{dw}{w}=-\frac{v}{w^2}dp. \tag{8-47}$$

---

* Si, lors de l'écoulement adiabatique dans un tube de section constante, il n'y a pas de frottement et $l_{\text{tech}} = 0$, alors la pression du gaz et par conséquent son volume spécifique ne varient pas le long du tube.

Pour un écoulement adiabatique réversible (s = const) on a d'après l'équation (7-44)

$$\frac{dv}{v} = -\frac{dp}{kp}. \tag{8-48}$$

En portant (8-47) et (8-48) dans (8-46), il vient

$$\frac{d\Sigma}{\Sigma} = \frac{kpv - w^2}{kpw^2}\, dp. \tag{8-49}$$

Compte tenu de (8-24), cette équation prend la forme

$$\frac{d\Sigma}{\Sigma} = \frac{a^2 - w^2}{kpw^2}\, dp \tag{8-50}$$

ou, ce qui revient au même,

$$\frac{d\Sigma}{\Sigma} = \frac{1}{kp}\left(\frac{1}{\mathrm{M}^2} - 1\right) dp, \tag{8-50a}$$

où $\mathrm{M} = w/a$ est le *nombre de Mach* * (égal au rapport de la vitesse d'écoulement à la vitesse locale du son). Les valeurs de $\mathrm{M} < 1$ correspondent à des écoulements subsoniques ($w < a$) et de $\mathrm{M} > 1$ à des écoulements supersoniques ($w > a$).

L'équation (8-50a) établit une relation entre les variations de l'aire de la section droite de la conduite (dans le cas d'un écoulement adiabatique sans frottement et sans travail technique), la pression du fluide en écoulement et la valeur du nombre de Mach. En portant dans (8-50) l'expression de dp tirée de l'équation (2-73), on obtient une équation qui relie les variations de l'aire de la section de la conduite à celles de la vitesse d'écoulement et au nombre M:

$$(\mathrm{M}^2 - 1)\frac{dw}{w} = \frac{d\Sigma}{\Sigma}. \tag{8-51}$$

De l'équation (8-50a) il découle que pour des vitesses d'écoulement subsoniques ($\mathrm{M} < 1$) le rétrécissement de la conduite ($d\Sigma < 0$) correspond à une diminution de la pression le long de la conduite ($dp < 0$), c'est-à-dire au cas d'une tuyère convergente ordinaire; l'équation (8-51) montre que dans ce cas ($\mathrm{M} < 1$) le rétrécissement de la conduite entraîne, comme il fallait s'y attendre, une augmentation de la vitesse d'écoulement ($dw > 0$).

Si la conduite est divergente ($d\Sigma > 0$) et que l'écoulement soit subsonique, la vitesse diminue ($dw < 0$) et la pression du fluide augmente le long de la conduite ($dp > 0$). Les conduites divergentes utilisées pour ralentir les écoulements subsoniques, c'est-à-dire pour transformer l'énergie cinétique du fluide en énergie potentielle du gaz comprimé ont reçu le nom de diffuseurs. Les diffuseurs sont d'un usage très courant dans les branches les plus diverses de la technique.

Les équations (8-50a) et (8-51) permettent aussi d'obtenir des résultats importants pour les écoulements supersoniques ($\mathrm{M} > 1$).

---

* Du nom de E. Mach, physicien autrichien.

Il résulte de ces équations que pour $M > 1$ dans une conduite divergente ($d\Sigma > 0$) le fluide voit diminuer sa pression le long de la conduite ($dp < 0$) et augmenter sa vitesse ($dw > 0$) et, inversement, dans une conduite convergente ($d\Sigma < 0$) l'écoulement supersonique se trouve ralenti ($dw < 0$), tandis que sa pression augmente ($dp > 0$). Ainsi, les profils à donner à la tuyère et au diffuseur pour un écoulement supersonique « changent de place » : la tuyère supersonique est une conduite divergente alors que le diffuseur supersonique est une conduite convergente.

Les résultats de l'analyse des équations (8-50a) et (8-51) sont groupés dans le tableau 8-2.

Tableau 8-2

Profils des conduites pour les divers régimes d'écoulement

Ecoulement	Type de conduite	
	Tuyère (augmentation de la vitesse, diminution de la pression le long de la conduite)	Diffuseur (diminution de la vitesse, augmentation de la pression le long de la conduite)
Subsonique ($M < 1$)	Convergente	Divergent
Supersonique ($M > 1$)	Divergente	Convergent

Cette analyse montre comment accélérer un écoulement qui, à la sortie d'une tuyère convergente, a atteint la vitesse du son pour $p_{mII} \leqslant p^*$. A cet effet, le profil de la tuyère doit être tel que la conduite converge jusqu'à l'instant où la pression dans l'écoulement devient égale à la pression critique p^* ; rappelons que dans cette section la vitesse du fluide devient égale à la vitesse locale du son. A partir de cette section, la conduite doit être divergente. D'après ce qui précède il est clair que la vitesse du fluide en écoulement dépassera la vitesse du son et continuera à augmenter dans la partie divergente de la tuyère. On voit donc que pour accélérer l'écoulement on utilisera toute la chute de pression de p_1 à l'entrée de la tuyère jusqu'à la pression du milieu $p_{mII} < p^*$ et non seulement une partie de cette chute de p_1 à p^* réalisée dans une tuyère convergente subsonique.

La première tuyère combinant une partie convergente et une partie divergente a été utilisée, en vue d'obtenir des écoulements du gaz à des vitesses supersoniques, par l'ingénieur suédois Laval vers 1880 et pour cette raison porte le nom de *tuyère de Laval*.

La tuyère de Laval est représentée en coupe sur la fig. 8-10 qui indique également la distribution de la vitesse d'écoulement et de la vitesse locale du son le long de la tuyère.

La partie convergente de la tuyère de Laval est calculée de la même manière qu'une tuyère convergente subsonique ordinaire.

L'aire de la section minimale de la tuyère est déterminée pour G donné au moyen d'une équation analogue à (8-30):

$$\Sigma_{\min} = \frac{Gv_{\min}}{a}, \tag{8-52}$$

a étant la vitesse locale du son.

La vitesse du gaz à la sortie de la tuyère de Laval est donnée par les équations (8-9) ou (8-42) obtenues précédemment et, dans le cas d'un gaz parfait, par les équations (8-28) ou (8-29).

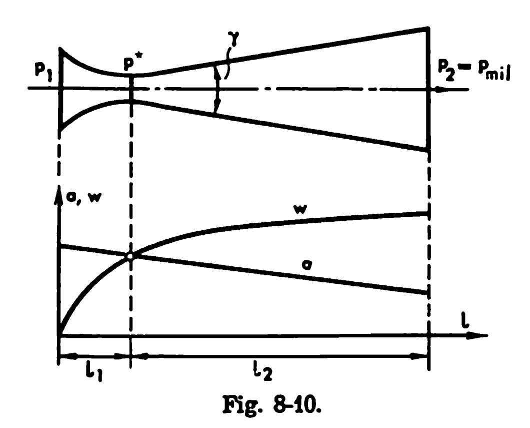


Fig. 8-10.

L'aire de la section de sortie de la tuyère est déterminée à l'aide de l'équation (8-30):

$$\Sigma_{\text{sor}} = \frac{Gv_2}{w}. \tag{8-53}$$

Le volume spécifique v_2 du gaz dans la section de sortie de la tuyère peut être trouvé dans le cas d'un gaz parfait à l'aide de l'équation de l'adiabatique (8-27) à partir des valeurs connues de p_1, v_1 et p_2:

$$v_2 = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1}{k}} v_1. \tag{8-54}$$

La longueur de la partie convergente de la tuyère de Laval est choisie minimale comme celle de toute tuyère subsonique (l_1 sur la fig. 8-10) et cela pour les considérations que nous avons développées plus haut. Quant à la partie divergente, c'est-à-dire la partie supersonique de la tuyère, qui présente généralement une forme conique, sa longueur est choisie de manière que l'angle d'ouverture de la tuyère (γ sur la fig. 8-10) ne soit pas supérieur à 11 ou 12°. Pour des angles d'ouverture plus grands, le fluide en écoulement risque de se décoller des parois de la tuyère.

La tuyère de Laval est calculée de manière que la pression p_2 dans la section de sortie soit égale à la pression p_{mil} du milieu. Les régimes de fonctionnement de la tuyère pour lesquels la pression qui règne dans le milieu extérieur diffère de la pression calculée p_2 sont appelés régimes désadaptés.

8-5. Ecoulement adiabatique avec frottement

On se propose d'étudier maintenant l'écoulement des gaz en tenant compte de leur frottement contre les parois de la conduite. Ce cas est très important parce que dans les conditions réelles l'écoulement d'un gaz ou d'un liquide le long des conduites s'accompagne toujours de pertes d'énergie plus ou moins grandes pour vaincre le frottement dû à la viscosité du fluide en écoulement, à la rugosité des parois de la conduite, etc.

Supposons comme précédemment que l'écoulement se fasse de façon adiabatique, c'est-à-dire sans échange de chaleur avec le milieu extérieur. Il est évident que cet écoulement est une transformation irréversible puisqu'il s'accompagne d'un dégagement de chaleur de frottement (q_{fr}), si bien que l'entropie du fluide en écoulement augmente conformément à la relation

$$ds = \frac{dq_{fr}}{T}. \tag{8-55}$$

Voyons maintenant comment l'écoulement avec frottement est représenté dans les diagrammes *i-s* et *T-s* (fig. 8-11).

Si l'écoulement était réversible, sans frottement, il serait représenté dans le diagramme *i-s* par un tronçon de courbe isentropique $s_1 = s_2 =$ const compris

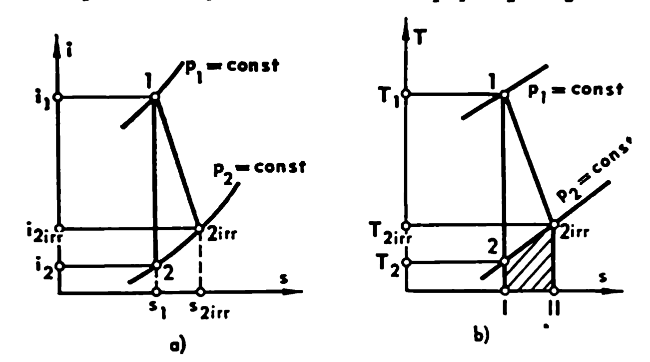


Fig. 8-11.

entre les isobares p_1 et p_2 (entre les points *1* et *2*), tandis que la vitesse w à la sortie de la tuyère serait déterminée par la différence des enthalpies ($i_1 - i_2$). Du fait des pertes irréversibles par frottement, l'entropie du gaz augmente au cours de l'écoulement de sorte que l'adiabatique réelle s'écarte vers la droite de la courbe isentropique (fig. 8-11, *a*) *. D'autre part, puisqu'au cours d'un écoulement avec ou sans frottement le gaz se détend, naturellement, jusqu'à la même pression p_2 à la sortie de la tuyère, il est évident que le point correspondant à l'écoulement réel avec frottement (point 2 *irr*) se situera sur la même isobare, mais à droite du point *2* parce que $s_{2irr} > s_2$. Désignons par i_{2irr} l'enthalpie du gaz à la sortie de la tuyère lors de l'écoulement avec frottement. Puisque dans le diagramme *i-s* les isobares présentent une pente positive, on a

$$i_{2irr} > i_2, \tag{8-56}$$

et on voit donc qu'au cours de l'écoulement avec frottement la différence des enthalpies ($i_1 - i_{2irr}$) est moins grande que dans l'écoulement réversible sans

* La représentation d'une adiabatique irréversible dans le diagramme *i-s* est conventionnelle puisque, comme nous l'avons dit à maintes reprises, on ne peut, en principe, représenter dans les diagrammes d'état que les courbes de transformations réversibles.

frottement. La vitesse du gaz à la sortie de la tuyère dans l'écoulement avec frottement sera donc plus faible que lors de l'écoulement sans frottement; désignons cette vitesse par w_{1rr}. Puisqu'on a toujours

$$w_{1rr} < w, \tag{8-57}$$

on peut écrire

$$w_{1rr} = \varphi w, \tag{8-58}$$

où φ est un coefficient qu'on appelle *coefficient de vitesse* et dont la valeur est inférieure à l'unité. L'expérience montre que pour les tuyères soigneusement usinées, d'un profil bien adapté et présentant une surface très lisse, la valeur de φ est comprise entre 0,95 et 0,98.

La perte par frottement de l'énergie du fluide (désignons-la par ΔE_{fr}) peut être exprimée comme la différence, à la sortie de la tuyère, entre l'énergie cinétique du fluide s'écoulant avec frottement et l'énergie cinétique du fluide s'écoulant sans frottement:

$$\Delta E_{fr} = \frac{w^2 - w_{1rr}^2}{2}, \tag{8-59}$$

d'où, compte tenu de (8-58), il vient

$$\Delta E_{fr} = (1 - \varphi^2) \frac{w^2}{2}. \tag{8-60}$$

La quantité $(1 - \varphi^2)$, qui est désignée généralement par ξ, porte le nom de coefficient de perte d'énergie:

$$\xi = 1 - \varphi^2. \tag{8-61}$$

Avec cette nouvelle notation, (8-59) s'écrit

$$\Delta E_{fr} = \xi \frac{w^2}{2}. \tag{8-62}$$

D'autre part, puisque [voir (8-42)]

$$w = \sqrt{2(i_1 - i_2)}$$

et naturellement

$$w_{1rr} = \sqrt{2(i_1 - i_{2irr})}, \tag{8-63}$$

il est évident que la quantité ΔE_{fr} peut être exprimée sous la forme

$$\Delta E_{fr} = i_{2irr} - i_2. \tag{8-64}$$

Enfin, compte tenu de (8-42), il vient de (8-62)

$$\Delta E_{fr} = \xi (i_1 - i_2). \tag{8-65}$$

En égalant les seconds membres des équations (8-64) et (8-65), on obtient

$$i_{2irr} = i_2 + \xi (i_1 - i_2). \tag{8-66}$$

Il est évident que dans le cas de conduites réelles les coefficients φ et ξ ne peuvent pas être déterminés par une voie purement thermodynamique.

L'écoulement adiabatique est représenté dans le diagramme *T-s* de la façon suivante. Si cet écoulement adiabatique est réversible, les états correspondant à l'entrée (point *1*) et à la sortie (point *2*) de la tuyère se situent, de même que dans le diagramme *i-s*, sur la courbe isentropique $s_1 = s_2 =$ const (fig. 8-11, *b*). La courbe de l'écoulement adiabatique réel avec frottement présente dans ce diagramme, comme dans le diagramme *i-s*, une pente négative (*1-2irr*). Il est

évident que l'aire comprise sous la courbe *1-2irr* ne représente rien d'autre que le travail de frottement l_{fr} qui se transforme de manière irréversible en chaleur de frottement q_{fr} absorbée par le gaz [c'est justement cette chaleur de frottement qui fait que la température du gaz à la sortie de la tuyère est plus grande dans l'écoulement avec frottement que dans l'écoulement réversible $T_{2irr} >$ $> T_2$ (fig. 8-11, *b*)]; en effet, de (8-55) il découle que

$$q_{fr} = \int_{s_1}^{s_{2irr}} T\,ds; \tag{8-67}$$

cette integrale est prise suivant l'adiabatique *1-2irr*.

On voit dans le diagramme *T-s* que l'aire située sous le tronçon *2-2irr* de l'isobare (l'aire hachurée de la fig. 8-11, *b*) représente la perte d'énergie cinétique du fluide ΔE_{fr} par frottement. En effet, puisque les points *2* et *2irr* se situent sur l'isobare, l'aire considérée est égale à $\int_{T_2}^{T_{2irr}} T\,ds$. Puisque de l'équation

$$T\,ds = di - v\,dp$$

il résulte pour la transformation isobare ($dp = 0$) que

$$T\,ds = di, \tag{8-68}$$

on a donc

$$\int_{T_2}^{T_{2irr}} T\,ds = i_{2irr} - i_2. \tag{8-69}$$

La comparaison des aires *I-2-1-2irr-II-I* et *I-2-2irr-II-I* montre que les pertes d'énergie cinétique de l'écoulement ΔE_{fr} par frottement ne représentent qu'une partie de la chaleur de frottement. La deuxième partie de la chaleur de frottement qui s'exprime dans le diagramme *T-s* par l'aire *1-2-2irr-1* est absorbée par le gaz moteur et se transforme de nouveau en travail.

Ainsi, on a toujours

$$i_{2irr} - i_2 < q_{fr}. \tag{8-70}$$

Les pertes irréversibles par frottement ne sont exprimées que par l'aire hachurée *I-2-2irr-II-I*. Il en résulte que la forme de la courbe *1-2irr* qui représente conventionnellement une adiabatique irréversible n'a aucune importance pour l'analyse de l'écoulement avec frottement.

En résumé, soulignons une fois de plus que l'écoulement adiabatique réversible (c'est-à-dire sans frottement) est décrit par les trois équations principales [respectivement (8-8), (8-10a) et (8-15)]:

$$\frac{w_2^2 - w_1^2}{2} = i_1 - i_2;$$

$$\frac{w_2^2 - w_1^2}{2} = \int_{p_2}^{p_1} v\,dp;$$

$$i_1 - i_2 = \int_{p_2}^{p_1} v\,dp;$$

dont chacune découle des deux autres.

Dans le cas d'un écoulement adiabatique avec frottement, ces équations se transforment de la façon suivante.

L'équation (8-8) est valable non seulement pour un écoulement adiabatique réversible mais aussi pour un écoulement adiabatique avec frottement. En gardant les notations adoptées dans le présent paragraphe, écrivons l'équation (8-8) sous la forme

$$\frac{w_{2irr}^2 - w_1^2}{2} = i_1 - i_{2irr}. \tag{8-71}$$

Partant de l'équation (2-72)

$$w\,dw = -v\,dp - dl_{fr}$$

on a

$$\frac{w_{2irr}^2 - w_1^2}{2} = \int_{p_2}^{p_1} v\,dp - l_{fr}; \tag{8-72}$$

pour l'écoulement avec frottement, cette équation est analogue à l'équation (8-10a) qui n'est valable que pour l'écoulement sans frottement.

De même que l'équation (8-10a), l'équation (8-72) décrit non seulement l'écoulement adiabatique mais n'importe quel autre écoulement étant donné que les équations différentielles de départ (2-73) et (2-72) ont été obtenues dans le chap. 2 pour le cas d'un écoulement quelconque. Le caractère de l'écoulement n'intervient dans ces équations que dans le choix de la courbe le long de laquelle on calcule l'intégrale du travail utilisable.

Pour l'écoulement adiabatique avec frottement ($q_{ext} = 0$, $q = q_{fr}$), la relation (2-44) donne

$$di = v\,dp + dq_{fr}, \tag{8-73}$$

d'où

$$i_{2irr} - i_1 = \int_{p_1}^{p_2} v\,dp + q_{fr}, \tag{8-74}$$

ou, ce qui revient au même,

$$i_1 - i_{2irr} = \int_{p_2}^{p_1} v\,dp - q_{fr}. \tag{8-74a}$$

Puisque $q_{fr} = l_{fr}$ il est évident que chacune des trois équations (8-71), (8-72) et (8-74a) est une conséquence des deux autres.

Signalons une circonstance importante: les valeurs du travail utilisable obtenues à partir de l'équation (8-15) pour l'écoulement adiabatique sans frottement et à partir de l'équation (8-77a) pour l'écoulement adiabatique avec frottement ne sont pas égales l'une à l'autre. Démontrons l'exactitude de cette affirmation. En effet, en soustrayant l'équation (8-77a) de l'équation (8-15), il vient

$$i_{2irr} - i_2 = \left(\int_{p_2}^{p_1} v\,dp\right)^{rév} - \left(\int_{p_2}^{p_1} v\,dp\right)^{fr} + q_{fr}. \tag{8-75}$$

Compte tenu de l'inégalité (8-70), la relation (8-75) donne

$$\left(\int_{p_2}^{p_1} v\,dp\right)^{fr} > \left(\int_{p_2}^{p_1} v\,dp\right)^{rév} \tag{8-76}$$

On voit donc que le travail utilisable est plus grand dans le cas de l'écoulement adiabatique avec frottement que dans celui de l'écoulement adiabatique réversible. L'équation (8-75) donne, compte tenu de (8-64), l'expression suivante pour la différence de ces quantités:

$$\left(\int_{p_2}^{p_1} v\,dp\right)^{\text{fr}} - \left(\int_{p_2}^{p_1} v\,dp\right)^{\text{rév}} = q_{\text{fr}} - \Delta E_{\text{fr}}. \tag{8-77}$$

8-6. Lois générales de l'écoulement. Loi d'inversion des actions

Il convient de remarquer une fois de plus que les résultats obtenus aux par. 8-3 à 8-5 sont valables pour l'écoulement sans travail technique et pour $dh = 0$ [au lieu de la relation générale (2-70) nous avons utilisé les cas particuliers de cette relation: l'équation (2-73) pour l'écoulement sans frottement et l'équation (2-72) pour l'écoulement avec frottement], en supposant de plus l'adiabaticité de l'écoulement [impliquée par emploi des équations (8-3), (8-14) et (8-73) qui ne sont valables que pour des transformations adiabatiques].

Considérons maintenant l'équation (2-70) qui décrit le cas le plus général de l'écoulement:

$$w\,dw = -v\,dp - g\,dh - dl_{\text{tech}} - dl_{\text{fr}}.$$

L'analyse de cette équation permet de tirer des conclusions intéressantes sur les procédés susceptibles d'accélérer l'écoulement.

La quantité dp intervenant au second membre de cette équation peut être exprimée, dans le cas général, sous la forme

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s dv + \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v ds. \tag{8-78}$$

La dérivée partielle $(\partial p/\partial s)_v$ peut être mise, compte tenu de (4-12), sous la forme

$$\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v = -\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p. \tag{8-79}$$

Puisque

$$\left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p, \tag{8-80}$$

et, comme il résulte de (4-45) que

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p = \frac{T}{c_p},$$

de (8-79) il vient

$$\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v = -\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \frac{T}{c_p}. \tag{8-81}$$

Compte tenu de cette dernière relation, l'expression (8-78) donne

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s \left[dv - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \frac{T}{c_p}\,ds\right]. \tag{8-82}$$

De l'équation de Laplace (8-23) il découle que

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = -\frac{a^2}{v^2}. \tag{8-83}$$

Exprimons la différentielle dv intervenant dans (8-82) à l'aide de l'équation de continuité (8-46):

$$dv = v\left(\frac{d\Sigma}{\Sigma} + \frac{dw}{w}\right), \tag{8-84}$$

et la différentielle de l'entropie ds à l'aide de l'équation générale (3-115):

$$ds = \frac{dq}{T}.$$

Puisque, comme il résulte de (2-66),

$$dq = dq_{ext} + dq_{fr}, \tag{8-85}$$

où q_{ext} est la chaleur fournie au fluide en écoulement par le milieu extérieur et q_{fr} la chaleur de frottement équivalente au travail de frottement l_{fr}, on obtient

$$ds = \frac{dq_{ext} + dq_{fr}}{T}. \tag{8-86}$$

En tenant compte de (8-83), (8-84) et (8-86), on déduit de (8-82):

$$v\,dp = -a^2\left[\frac{d\Sigma}{\Sigma} + \frac{dw}{w} - \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \frac{dq_{ext} + dq_{fr}}{c_p}\right]. \tag{8-87}$$

En portant l'expression obtenue de $v\,dp$ dans l'équation (2-70) et en groupant les termes en dw, on obtient

$$(M^2-1)\frac{dw}{w} = \frac{d\Sigma}{\Sigma} - \frac{1}{vc_p}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dq_{ext} - \frac{1}{a^2}\,dl_{tech} -$$
$$-\frac{1}{vc_p}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dq_{fr} - \frac{1}{a^2}\,dl_{fr} - \frac{g}{a^2}\,dh. \tag{8-88}$$

Etant donné que

$$dq_{fr} = dl_{fr},$$

on a

$$(M^2-1)\frac{dw}{w} = \frac{d\Sigma}{\Sigma} - \frac{1}{vc_p}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dq_{ext} -$$
$$-\frac{1}{a^2}\,dl_{tech} - \left[\frac{1}{vc_p}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + \frac{1}{a^2}\right] dl_{fr} - \frac{g}{a^2}\,dh. \tag{8-88a}$$

Analysons la relation obtenue.

Dans le cas où $q_{ext} = 0$, $l_{tech} = 0$, $l_{fr} = 0$ et $dh = 0$, l'équation (8-88a) se transforme, comme il fallait s'y attendre, en l'équation déjà connue (8-51).

Si l'écoulement a lieu dans un tube de section constante ($d\Sigma = 0$), sans travail technique, sans frottement et pour $dh = 0$, mais avec un échange de chaleur, on obtient de (8-88a):

$$(M^2-1)\frac{dw}{w} = -\frac{1}{vc_p}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dq_{tech}. \tag{8-89}$$

Comme on a toujours $c_p > 0$ et d'une façon générale $(\partial v/\partial T) > 0$, il résulte de l'équation (8-89) que si l'écoulement est subsonique ($M < 1$) sa vitesse augmente ($dw > 0$) lorsque le fluide reçoit de la chaleur de l'extérieur ($dq_{ext} > 0$) et diminue lorsque le fluide en cède. Ce résultat était prévisible, puisque l'apport de chaleur a pour effet de détendre le gaz en écoulement et, partant, d'en augmenter la vitesse. Il est intéressant de noter que l'écoulement subsonique d'un liquide, tel que $(\partial v/\partial T)_p < 0$ (par exemple, l'écoulement de l'eau pour $t < 4$ °C), se ralentit lorsqu'on lui fournit de la chaleur.

Respectivement, ainsi qu'il résulte de (8-89), la vitesse d'un écoulement supersonique diminue si le fluide reçoit de la chaleur de l'extérieur et augmente si le fluide en cède.

Ces conclusions sont à la base d'un dispositif dit *tuyère thermique* *. On appelle tuyère thermique un tube de section constante dans lequel le courant est accéléré par échange de chaleur à travers les parois du tube (fig. 8-12). Il est évident, qu'il faudra fournir de la chaleur au fluide tant que sa vitesse n'a pas atteint celle du son. Dès que la vitesse d'écoulement devient égale à celle du son, l'accélération ultérieure de l'écoulement est obtenue en empruntant de la chaleur au fluide en écoulement supersonique.

Il est à remarquer que le fluide en écoulement peut recevoir (ou céder) de la chaleur non seulement de l'extérieur à travers les parois du tube, mais aussi de la réaction chimique qui se déroule dans le gaz en écoulement.

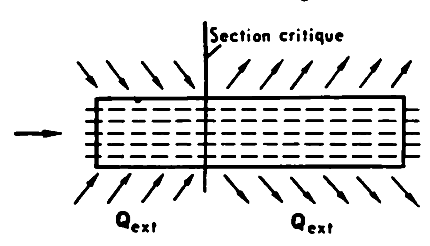


Fig. 8-12.

Si l'écoulement a lieu dans un tube de section constante ($d\Sigma = 0$), sans échange de chaleur avec le milieu extérieur ($dq_{ext} = 0$), sans frottement, pour $dh = 0$, mais avec un travail technique produit par (ou sur) le fluide, alors de (8-88a) on obtient:

$$(M^2 - 1) \frac{dw}{w} = -\frac{1}{a^2} dl_{tech}. \tag{8-90}$$

Il résulte de cette relation que dans les conditions considérées, un écoulement subsonique ($M < 1$) produisant du travail technique (faisant tourner, par exemple, la roue d'une turbine ou ayant lieu, si le fluide est conducteur d'électricité, entre les électrodes d'un générateur magnétohydrodynamique dans un champ magnétique transversal) augmente de vitesse ($dw > 0$). Respectivement, un travail technique effectué sur le fluide en écoulement par le milieu extérieur aura pour résultat de diminuer la vitesse d'écoulement. Cette conclusion est un peu inattendue. Cela signifie que si, par exemple, l'on place dans le fluide en écoulement une roue à ailettes mue par une source de travail extérieure, la rotation de cette roue aura poure ffet non pas une accélération mais un ralentissement de l'écoulement. Le travail technique effectué sur un écoulement supersonique ($M > 1$) augmentera la vitesse d'écoulement tandis que le travail effectué par le fluide lui-même la diminuera.

Cette circonstance est utilisée dans le schéma de la *tuyère mécanique* qui est un tube de section constante thermiquement isolé dans lequel le fluide qui s'écoule sans frottement à une vitesse subsonique est accéléré grâce à la production de travail sur les aubes des roues de turbine placées dans le tube. Dès que cet écoulement atteint la vitesse du son, il est dirigé sur les aubes d'un compresseur entraîné par une source de travail extérieure. Le schéma de la tuyère mécanique est représenté sur la fig. 8-13. D'une façon analogue, dans le cas d'un liquide conducteur d'électricité, la tuyère mécanique peut être réalisée, en

* Les tuyères examinées plus haut dans lesquelles, en vertu de l'équation (8-51), la variation de la vitesse d'écoulement est obtenue par modification de l'aire de la section sont appelées tuyères géométriques.

principe, en utilisant, pour accélérer l'écoulement subsonique, le travail effectué par le fluide sur le générateur magnétohydrodynamique (voir chap. 12) et, une fois la vitesse du son atteinte, le travail fourni par la pompe magnétohydrodynamique. Soulignons encore une fois que tous ces raisonnements sont valables pour un tube de section constante.

Remarquons encore qu'en principe, pour obtenir des vitesses supersoniques, on peut employer des *tuyères combinées* qui utilisent la partie subsonique d'un type de tuyère (géométrique, thermique ou mécanique) et la partie supersonique d'un autre type. La partie subsonique peut être par exemple une tuyère géométrique convergente et la partie supersonique, un tube de section constante auquel on fournira de la chaleur à partir d'une source extérieure.

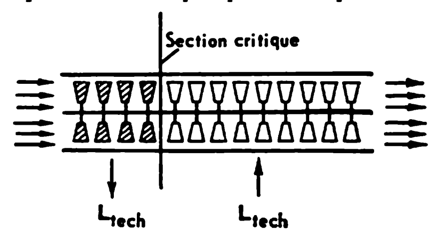


Fig. 8-13.

Aux cas d'écoulement que nous avons considérés s'apparente l'écoulement dans un tube de section constante non horizontale ($dh \neq 0$) pour $dq_{ext} = 0$, $dl_{tech} = 0$, $dl_{fr} = 0$. Pou rce type d'écoulement la relation (8-88a) donne

$$(M^2-1)\frac{dw}{w} = -\frac{g}{a^2}\,dh. \qquad (8\text{-}91)$$

Il résulte de cette dernière relation que le gaz s'écoulant vers le haut ($dh > 0$) à une vitesse subsonique ($M < 1$) augmente de vitesse ($dw > 0$) tandis que le gaz s'écoulant à une vitesse supersonique ($M > 1$) se ralentit ($dw < 0$).

Ces conclusions présentent un intérêt pour l'analyse de l'écoulement du gaz naturel dans les puits de sondage (dont la section est constante suivant la hauteur).

Dans le cas d'un écoulement adiabatique dans un tube de section constante pour $dl_{tech} = 0$ et $dh = 0$, mais avec perte d'énergie par frottement, l'équation (8-88a) prend la forme suivante:

$$(M^2-1)\frac{dw}{w} = -\left[\frac{1}{vc_p}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + \frac{1}{a^2}\right] dl_{fr}. \qquad (8\text{-}92)$$

Le cas d'un écoulement avec frottement diffère des cas d'écoulement examinés plus haut: si les différentielles $d\Sigma$, dq_{ext}, dl_{tech}, dh du second membre de l'equation (8-88a) peuvent être aussi bien positives que négatives, la différentielle dl_{fr} ne peut prendre que des valeurs positives parce que le travail contre les forces de frottement ne peut être évidemment que positif.

De (8-92) il résulte que dans les conditions considérées le frottement a pour résultat d'augmenter la vitesse ($dw > 0$) de l'écoulement subsonique ($M < 1$). Cette conclusion n'est pas surprenante: puisque le travail de frottement se transforme en chaleur, ce cas est équivalent à l'écoulement avec apport de chaleur de l'extérieur, examiné plus haut; on a montré que la chaleur fournie à un fluide s'écoulant à une vitesse subsonique dans un tube de section constante fait croître sa vitesse.

Il est évident que dans le cas d'un écoulement adiabatique avec frottement dans un tube de section constante le fluide peut être accéléré jusqu'à la vitesse du son mais il ne pourra dépasser cette dernière parce qu'il lui aurait fallu céder de la chaleur alors que la chaleur de frottement est toujours fournie à l'écoule-

ment (aussi bien dans l'écoulement subsonique que dans l'écoulement supersonique). Cette impossibilité de dépasser la vitesse du son dans les conditions considérées porte le nom de *crise de l'écoulement*.

Il convient de signaler encore un type de tuyère, la *tuyère à débit réglable* dont le principe est le suivant. Si l'on définit la densité du courant dans la conduite comme le débit de gaz par unité d'aire de la section transversale de la tuyère, soit

$$j = \frac{G}{\Sigma}, \tag{8-93}$$

l'examen d'une tuyère géométrique ordinaire de Laval montre que j augmente ($d\Sigma < 0$ pour $G = \text{const}$) dans la partie subsonique (convergente), atteint un maximum dans la section critique et ensuite diminue dans la partie supersonique (divergente) ($d\Sigma > 0$ pour $G = \text{const}$).

Dans un tube de section constante ($\Sigma = \text{const}$) on obtiendrait le même effet en faisant varier le débit G par admission ou aspiration du gaz à travers les orifices pratiqués dans la surface latérale du tube (c'est ce tube dont le schéma

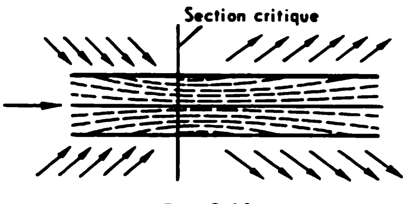


Fig. 8-14.

est représenté sur la fig. 8-14 qu'on appelle tuyère à débit réglable). Si l'on augemente le débit, en insufflant du gaz, la densité j du courant augmentera, comm, il découle de (8-93) ($dG > 0$ pour $\Sigma = \text{const}$), ce qui est équivalent au rétrécissement d'une tuyère géométrique. Si, dès que le gaz a atteint la vitesse du soné on en a évacué une partie à travers la surface latérale du tube, alors la densit du courant j diminuera ($dG < 0$ pour $\Sigma = \text{const}$) et la vitesse d'écoulement continuera à augmenter puisque cela équivaut à l'élargissement d'une tuyère géométrique. Autrement dit, en faisant varier le débit dans un tube de section constante, on peut réaliser les mêmes conditions d'écoulement que dans une tuyère géométrique (tuyère de section variable) pour $G = \text{const}$.

Cette même conclusion peut être facilement obtenue analytiquement. De l'équation (8-43) il résulte pour un débit variable

$$dv = v\left(\frac{d\Sigma}{\Sigma} + \frac{dw}{w} - \frac{dG}{G}\right). \tag{8-94}$$

En substituant dans l'équation (8-82) cette relation au lieu de (8-84), on obtient de (2-70) pour le cas où $q_{ext} = 0$, $q_{fr} = 0$, $l_{tech} = 0$; $dh = 0$ et $\Sigma =$ $= \text{const}$:

$$(\text{M}^2 - 1)\frac{dw}{w} = -\frac{dG}{G}. \tag{8-95}$$

Il en résulte que pour augmenter la vitesse d'écoulement, il faut augmenter le débit ($dw > 0$ pour $dG > 0$) pour $\text{M} < 1$ et le diminuer ($dw > 0$ pour $dG < 0$) pour $\text{M} > 1$.

De ce qui précède on peut conclure que le signe de l'action qu'il est nécessaire d'exercer sur le fluide en écoulement afin d'augmenter sa vitesse (apport ou enlèvement de chaleur, de travail, de substance, etc.) change à l'instant où le fluide passe par la vitesse du son dans la section critique de la tuyère. Ainsi, dans une tuyère thermique, on a $dq_{ext} > 0$ (apport de chaleur) dans la partie subsonique et $dq_{ext} < 0$ (enlèvement de chaleur) dans la partie supersonique.

L'équation (8-88a) qui permet de déterminer le signe de l'action en fonction de M est connue sous le nom d'équation de la *loi d'inversion des actions* *.

De même qu'on a obtenu l'équation (8-88a) pour la vitesse d'écoulement on pourrait établir des équations analogues pour la pression, la température et le volume spécifique d'un fluide en écoulement.

8-7. Température d'arrêt adiabatique

Avant d'en finir avec les écoulements adiabatiques, considérons la notion de *température d'arrêt adiabatique.*

Rappelons que, comme il découle de l'équation (8-8), pour deux points quelconques d'un écoulement adiabatique réversible est valable l'égalité suivante

$$i_1+\frac{w_1^2}{2}=i_2+\frac{w_2^2}{2}, \tag{8-96}$$

ou, ce qui revient au même, pour l'écoulement tout entier

$$i+\frac{w^2}{2}=\text{const.} \tag{8-96a}$$

Si le gaz en écoulement peut être considéré comme un gaz parfait, de chaleur spécifique constante et indépendante de la température, alors son enthalpie (comptée depuis 0 K) sera

$$i = c_pT,$$

et, l'équation (8-96) pourra s'écrire alors sous la forme

$$T+\frac{w^2}{2c_p}=\text{const.} \tag{8-97}$$

L'équation (8-97) montre que si l'écoulement adiabatique réversible d'un gaz parfait de chaleur spécifique constante et de température T est complètement arrêté ($w = 0$), sa température (appelée température d'arrêt adiabatique $T_{\text{a.a.}}$) aura pour expression

$$T_{\text{a.a.}}=T+\frac{w^2}{2c_p}. \tag{8-98}$$

De (8-98) il résulte que l'on a toujours $T_{\text{a.a.}} > T$.

Puisque pour un gaz parfait [voir (7-55)]

$$k=\frac{c_p}{c_v}$$

et d'après l'équation de Mayer (2-54)

$$c_p - c_v = R,$$

il vient

$$c_p=R\frac{k}{k-1}, \tag{8-99}$$

si bien que l'équation (8-98) peut être écrite sous la forme

$$T_{\text{a.a.}}=T+\frac{k-1}{2kR}w^2. \tag{8-100}$$

Enfin, comme pour un gaz parfait on a, d'après l'équation (8-25),

$$a=\sqrt{kRT},$$

l'expression (8-100) donnant la température d'arrêt adiabatique peut être transformée comme suit

$$T_{\text{a.a.}}=T\left(1+\frac{k-1}{2}\text{M}^2\right). \tag{8-101}$$

La notion de température d'arrêt adiabatique est largement utilisée dans les divers calculs d'aérogazodynamique. Tout appareil de mesure placé dans le fluide en écoulement indiquera une température voisine de celle d'arrêt adiabatique.

---

* Cette équation et ses conséquences ont été obtenues par L. Voulis.

CHAPITRE 9

MÉTHODES GÉNÉRALES D'ANALYSE DE L'EFFICACITÉ DES CYCLES D'INSTALLATIONS MOTRICES

9-1. Généralités sur les méthodes d'analyse de l'efficacité des cycles

Au chap. 3 nous avons énoncé les principes généraux d'établissement des cycles des moteurs thermiques et certaines lois générales régissant ces cycles.

Maintenant qu'on a établi les lois auxquelles obéissent les différentes transformations thermodynamiques, nous pouvons passer à une étude plus détaillée des cycles et des schémas de principe d'installations thermiques réelles. Dans la suite, par installation motrice nous entendrons une installation thermique dans laquelle est réalisé un cycle direct (c'est-à-dire un cycle au cours duquel est produit un travail fourni à un consommateur extérieur) et réserverons le terme d'installation frigorifique à une installation thermique décrivant le cycle inverse (c'est-à-dire un cycle dont la réalisation exige une dépense de travail fourni par une source extérieure).

Les cycles des installations motrices sont classés généralement en trois groupes principaux: les cycles moteurs des gaz, les cycles moteurs de la vapeur d'eau et les cycles de transformation directe de l'énergie thermique en énergie électrique.

Ces groupes de cycles seront étudiés en détail dans les chap. 10, 11 et 12.

Cette classification tient aux raisons suivantes. Les cycles moteurs des gaz ont ceci de commun que le fluide moteur ne subit pas de changement d'état physique, c'est-à-dire qu'il reste à l'état de gaz. De plus, le fluide moteur se trouvant dans un état éloigné de la courbe de saturation, les pressions étant relativement basses et les températures assez élevées (par rapport à la température critique), il peut être considéré, avec une précision tout à fait satisfaisante pour une analyse qualitative, comme un gaz parfait.

Un grand nombre de cycles du deuxième groupe (des cycles de la vapeur) sont caractérisés par le fait que le fluide moteur subit des changements d'état physique: dans une partie du cycle le fluide moteur est à l'état liquide, dans une deuxième partie sous forme de mélange à deux phases (vapeur humide) et dans une troisième sous forme de vapeur surchauffée. La vapeur surchauffée se trouve géné-

ralement à des états si proches du domaine de saturation que les lois des gaz parfaits ne lui sont pas applicables.

Le troisième groupe est composé de cycles moteurs qui diffèrent de ceux des deux premiers groupes : ils transforment directement la chaleur en énergie électrique.

Pour évaluer l'efficacité d'une installation thermique motrice, il est nécessaire de répondre aux questions suivantes:

1) Quel est le rendement du cycle réversible de cette installation, de quels facteurs dépend-il et que faut-il faire pour l'améliorer?

2) Quelle est la valeur des pertes irréversibles dans le cycle réel de l'installation et, partant, quelle partie du cycle faut-il perfectionner en vue de réduire le degré d'irréversibilité du cycle (et, par conséquent, d'en augmenter le rendement)?

Conformément à ce qui vient d'être dit, pour analyser les cycles des installations motrices et des installations frigorifiques, nous procéderons d'une façon générale en deux étapes : nous étudierons tout d'abord un cycle réversible et ensuite un cycle réel, en tenant compte des principales sources d'irréversibilité.

Par *rendement thermique* (η_{th}) nous entendrons ici le rendement d'un cycle réversible et par *rendement interne* (η_i^{cy}) le rendement d'un cycle réel irréversible.

Le terme « rendement interne » indique qu'il s'agit du rendement du cycle proprement dit ; ce rendement caractérise le degré de perfection des transformations subies par le fluide moteur mais il ne tient pas compte des imperfections des divers organes constitutifs de l'installation (ces dernières sont caractérisées par des rendements dits efficaces ou réels dont la notion sera introduite un peu plus loin).

En vertu de ce qui précède on a :

$$\eta_{th} = \frac{l_{cy}^{rév}}{q_1} = \frac{q_1 - q_2^{rév}}{q_1} = 1 - \frac{q_2^{rév}}{q_1}; \quad (9\text{-}1)$$

$$\eta_i^{cy} = \frac{l_{cy}^{irr}}{q_1} = \frac{q_1 - q_2^{irr}}{q_1} = 1 - \frac{q_2^{irr}}{q_1}, \quad (9\text{-}2)$$

où les indices « rév » et « irr » désignent respectivement un cycle réversible et un cycle réel irréversible.

Le degré de perfection des cycles réversibles est entièrement déterminé par le rapport du rendement thermique du cycle considéré au rendement thermique d'un cycle de Carnot réalisé dans le même intervalle de température. Les méthodes les plus employées pour l'analyse de tels cycles seront décrites dans le paragraphe suivant. Quant à l'efficacité des cycles réels, elle peut être évaluée à l'aide du rendement interne défini par la relation (9-2). Néanmoins ce rendement η_i^{cy} ne détermine pas en soi le degré d'irréversibilité du cycle. Aussi, pour l'analyse des cycles irréversibles utilise-t-on souvent la

notion de rendement relatif du cycle que l'on définit de la manière suivante. La relation (9-2) qui définit le rendement interne

$$\eta_i^{cy} = \frac{l_{cy}^{irr}}{q_1}$$

peut être mise sous la forme:

$$\eta_i^{cy} = \frac{l_{cy}^{irr}}{l_{cy}^{rév}} \frac{l_{cy}^{irr}}{q_1}.$$

En posant

$$\eta_{i.rel.}^{cy} = \frac{l_{cy}^{irr}}{l_{cy}^{rév}} \qquad (9\text{-}3)$$

et en tenant compte de (9-1) on obtient:

$$\eta_i^{cy} = \eta_{i.rel.}^{cy} . \eta_{th}. \qquad (9\text{-}4)$$

La grandeur $\eta_{i.rel.}^{cy}$ porte le nom de *rendement interne relatif*. Elle indique de combien un cycle réel irréversible diffère d'un cycle réversible (c'est-à-dire à quelle fraction de η_{th} est égal le rendement interne du cycle réel irréversible) *.

En plus des pertes irréversibles qui accompagnent les transformations que le fluide moteur proprement dit effectue au cours du cycle (ces pertes sont prises en compte dans le rendement interne relatif $\eta_{i.rel.}^{cy}$ du cycle), le fonctionnement d'une installation motrice réelle comporte encore toute une série de pertes dues à l'irréversibilité des processus thermiques, mécaniques et électriques que parcourent ses organes constitutifs. Ce sont les pertes par frottement dans les paliers de la turbine ou au cours du déplacement du piston dans le cylindre, les pertes de chaleur dans les tuyauteries de vapeur, les pertes électriques dans les génératrices électriques, etc. Compte tenu de ce fait, l'efficacité d'une installation motrice est caractérisée par la valeur d'un *rendement* dit réel ou *efficace* η_{ef}^{ins} défini comme le rapport de la quantité de travail fourni par l'installation motrice à l'appareil entraîné extérieur à la quantité de chaleur transmise à l'installation (du fait des pertes inévitables, une partie seulement de cette quantité de chaleur est réellement absorbée par le fluide moteur).

Un autre procédé permettant d'évaluer l'efficacité de l'installation motrice est basé sur la notion de capacité de travail du système que nous avons introduite au chap. 3. En calculant la perte de capacité de travail (la perte d'énergie) dans chacun des organes principaux de l'installation, on peut évaluer chacun des termes constituant la perte de capacité de travail pour l'ensemble du système « source chaude-installation motrice-source froide » et partant, déterminer le rendement réel de l'installation. On a le choix entre deux méthodes

* Pour souligner la différence entre η_i et $\eta_{i\ rel.}$ la grandeur η_i est parfois appelée rendement interne absolu du cycle.

pour évaluer la perte de capacité de travail du système : la méthode entropique et la méthode exoergique. Plus loin (voir par. 9-4 et 9-5) chacune de ces méthodes est décrite en détail.

Au point de vue quantitatif (c'est-à-dire au point de vue du premier principe de la thermodynamique), les résultats de l'analyse de l'efficacité des cycles réels irréversibles ne dépendent pas du procédé choisi. Toutefois, nous verrons plus loin que les méthodes qui font intervenir la perte d'énergie permettent d'effectuer une analyse qualitative importante et, dans de nombreux cas, de mettre en évidence les principales sources d'irréversibilité du cycle.

9-2. Méthodes de comparaison des rendements thermiques des cycles réversibles

Nous avons indiqué précédemment, qu'un cycle réversible quelconque était d'autant plus perfectionné que son rendement thermique est plus proche de celui d'un cycle de Carnot réversible réalisé dans le même intervalle de température. Pour comparer $\eta_{th}^{cy.C.r.}$ (c'est-à-dire le rendement d'un cycle de Carnot réversible) et $\eta_{th}^{cy.r.q.}$ (le rendement d'un cycle réversible quelconque), on peut calculer leurs valeurs numériques. Cependant ce procédé n'est pas toujours commode pour la comparaison parce que dans certains cas le calcul des valeurs de q_1 et q_2 s'avère bien fastidieux. Aussi, utilise-t-on l'un des deux procédés suivants.

Le premier procédé consiste à utiliser le coefficient de remplissage du cycle qui est défini comme le rapport de l'aire du cycle considéré dans le diagramme *T-s* (l'aire quadrillée sur la fig. 9-1, *a*)

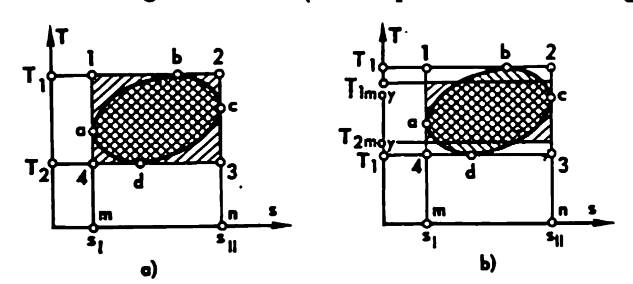


Fig. 9-1.

à l'aire (*1-2-3-4-1* sur la fig. 9-1, *a*) du cycle de Carnot correspondant (c'est-à-dire réalisé dans le même intervalle de température et dans le même intervalle d'entropie). Le rendement thermique η_{th} est plus élevé pour celui des deux cycles qui a le plus grand coefficient de remplissage.

Le deuxième procédé repose sur les notions de températures moyennes d'échanges de chaleur au cycle.

Soit un cycle réversible quelconque schématisé par la fig. 9-1, *b*. La quantité de chaleur (q_1) fournie au fluide moteur dans ce cycle est représentée par l'aire *mabcnm*; la valeur de q_1 est donnée par la relation

$$q_1 = \int_{(abc)} T\,ds. \tag{9-5}$$

La quantité de chaleur (q_2) cédée par le fluide moteur est représentée par l'aire *madcnm*; elle a pour expression

$$q_2 = \int_{(adc)} T\,ds. \tag{9-6}$$

Introduisons la notion de *températures moyennes* d'échanges de chaleur dans le cycle. Définissons la température moyenne à laquelle le fluide moteur reçoit de la chaleur par la relation

$$T_{1moy} = \frac{\int_{(abc)} T\,ds}{s_{II} - s_I} \tag{9-7}$$

et la température moyenne à laquelle il cède de la chaleur par la relation

$$T_{2moy} = \frac{\int_{(adc)} T\,ds}{s_{II} - s_I}. \tag{9-8}$$

De ces définitions il découle que la température moyenne à laquelle la chaleur est reçue (ou cédée) est la température d'une transformation isotherme telle que la chaleur reçue (ou cédée) q_1 (ou q_2) entraîne une même variation d'entropie que dans la transformation réelle considérée. En effet, de (9-5) et (9-7) il résulte que

$$q_1 = T_{1moy}(s_{II} - s_I), \tag{9-9}$$

et de (9-6) et (9-8) que

$$q_2 = T_{2moy}(s_{II} - s_I). \tag{9-10}$$

En portant ces expressions de q_1 et q_2 dans la relation (3-13), on obtient pour le rendement thermique du cycle réversible quelconque que nous considérons la relation suivante:

$$\eta_{th} = \frac{T_{1moy} - T_{2moy}}{T_{1moy}}. \tag{9-11}$$

On voit donc que le rendement thermique d'un cycle réversible quelconque réalisé dans l'intervalle de température compris entre T_1 et T_2 est numériquement égal au rendement thermique d'un cycle de Carnot réversible réalisé dans un intervalle de température plus étroit de T_{1moy} à T_{2moy} (voir fig. 9-1, *b*).

Le rendement thermique d'un cycle est d'autant plus grand que la température moyenne T_{1moy} d'apport de chaleur est plus élevée et la température T_{2moy} d'enlèvement de chaleur est plus basse.

Les intégrales intervenant dans les équations (9-7) et (9-8) sont calculées par des méthodes numériques ou graphiques. De ce fait, les températures T_{1moy} et T_{2moy} sont parfois appelées températures moyennes planimétriques.

L'élévation de la température moyenne d'apport de chaleur et l'abaissement de la température d'enlèvement de chaleur équivalent à l'augmentation du coefficient de remplissage du cycle. Plus loin, nous employerons ces deux méthodes dans l'analyse des cycles réversibles.

9-3. Méthode des rendements dans l'analyse des cycles irréversibles

Nous avons vu au par. 9-1 que le rendement interne d'un cycle réel irréversible s'exprimait par

$$\eta_i^{cy} = \eta_{i.rel.}^{cy} \eta_{th},$$

où η_{th} est le rendement thermique d'un cycle réversible et $\eta_{i.rel.}$ le rendement interne relatif d'un cycle réel irréversible. Considérons de plus près la valeur de ce dernier.

Toute installation motrice comporte obligatoirement un organe dans lequel est produit du travail lors de la détente du fluide moteur (turbine dans les installations à turbine, cylindre avec piston dans les moteurs à combustion interne, tuyère dans les moteurs à réaction, etc.) et un organe assurant la compression du fluide moteur grâce au travail fourni de l'extérieur (compresseur, diffuseur, pompe, cylindre d'un moteur à combustion interne durant le temps de compression, etc.).

Comme nous l'avons déjà indiqué plus haut, la compression et la détente réelles d'un gaz ou d'un liquide s'accompagnent toujours de pertes irréversibles. Au chap. 8, nous avons vu, par exemple, que lors de l'écoulement adiabatique avec frottement seule une partie de la différence d'enthalpie disponible était transformée en énergie cinétique (et, partant en travail) du fluide : si la différence d'enthalpie disponible est égale à $(i_1 - i_2)$, c'est seulement $(i_1 - i_{2\,irr})$ qui se transforme en travail, et cela pour $i_{2\,irr} > i_2$. Quant à la différence $(i_{2\,irr} - i_2)$, elle est dépensée de façon irréversible à la production de chaleur de frottement. Vu cette circonstance, le rendement interne relatif d'un moteur s'exprime par

$$\eta_{i.rel.}^{dét} = \frac{l_{dét}^{irr}}{l_{dét}^{théor}}, \tag{9-12}$$

$l_{dét}^{irr}$ et $l_{dét}^{théor}$ étant respectivement le travail réel de détente et le travail théorique de détente.

D'une manière analogue, le travail fourni par une source extérieure (désignons-le par l_{com}^{irr}) aux dispositifs destinés à la compression du fluide moteur (compresseur, diffuseur, pompe) sera toujours, du fait de pertes irréversibles, supérieur au travail qui serait dépensé pour la compression sans ces pertes (désignons ce travail théorique par $l_{com}^{théor}$) *.

Le rapport de ces travaux, rapport qui caractérise le degré de réversibilité de la transformation dont est le siège l'appareil assurant la compression du fluide moteur sera appelé rendement interne relatif de cet appareil :

$$\eta_{i.rel.}^{com} = \frac{l_{com}^{théor}}{l_{com}^{irr}}. \tag{9-13}$$

Les valeurs des rendements internes relatifs des machines et appareils sont déterminées expérimentalement.

Puisque le travail du cycle l_{cy} est égal à la différence entre le travail produit au cours de la détente $l_{dét}$ et le travail l_{com} transmis à l'appareil assurant la compression du fluide moteur, le travail effectué dans le cycle réversible peut être exprimé par l'équation :

$$l_{cy}^{rév} = l_{dét}^{théor} - l_{com}^{théor} \tag{9-14}$$

et le travail produit dans le cycle réel irréversible par l'équation

$$l_{cy}^{irr} = l_{dét}^{irr} - l_{com}^{irr} \tag{9-15}$$

ou, compte tenu de (9-12) et (9-13), par l'équation

$$l_{cy}^{irr} = l_{dét}^{théor} \eta_{i.rel.}^{dét} - \frac{l_{com}^{théor}}{\eta_{i.rel.}^{com}}. \tag{9-16}$$

En vertu de (9-3), la relation donnant le rendement interne relatif du cycle prend la forme :

$$\eta_{i.rel.}^{cy} = \frac{l_{dét}^{théor} \eta_{i.rel.}^{dét} - \frac{l_{com}^{théor}}{\eta_{i.rel.}^{com}}}{l_{dét}^{théor} - l_{com}^{théor}}. \tag{9-17}$$

Si le travail l_{com} dépensé pour l'entraînement de l'appareil assurant la compression du fluide moteur peut être négligé devant le travail $l_{dét}$ produit par la détente du fluide moteur dans la machine (on montrera au par. 11-2 que cela est parfois admissible pour les cycles moteurs de la vapeur), alors de (9-17) il résulte que

$$\eta_{i.rel.}^{cy} = \eta_{i.rel.}^{dét}. \tag{9-18}$$

* La différence ($l_{com}^{irr} - l_{com}^{théor}$) se transforme en chaleur de frottement.

Le rendement interne η_i^{cy} est défini par l'équation (9-4), qui, associée à (9-17), donne la relation suivante pour η_i^{cy} :

$$\eta_i^{cy} = \frac{l_{dét}^{théor}\eta_{i.rel.}^{dét} - \frac{l_{com}^{théor}}{\eta_{i.rel.}^{com}}}{q_1}. \quad (9\text{-}19)$$

Nous avons déjà dit que le rendement interne global d'un cycle réel ne caractérisait pas entièrement l'efficacité de l'installation motrice. Le travail produit au cours du cycle n'est pas égal au travail réellement fourni au consommateur extérieur; une partie du travail produit est nécessairement dépensée sous forme de pertes mécaniques, thermiques et électriques dans les divers organes de l'installation. Dans chaque organe de l'installation, les pertes (pertes mécaniques dans la machine, pertes électriques et mécaniques dans la génératrice électrique, pertes thermiques dans la chambre de combustion et dans les tuyauteries, etc.) sont caractérisées par le *rendement efficace* (η_{ef}) de l'organe considéré. En multipliant les rendements efficaces de tous les organes de l'installation par le rendement interne global du cycle, on obtient le rendement efficace global pour l'ensemble de l'installation motrice:

$$\eta_{ef}^{ins} = \eta_{th}\eta_{i.rel.}^{cy} \prod_{j=1}^{n} \eta_{ef(j)}, \quad (9\text{-}20)$$

où $\prod_{j=1}^{n} \eta_{ef(j)}$ est le produit des rendements efficaces caractérisant les pertes irréversibles dans tous les n organes de l'installation motrice.

Un exemple de calcul du rendement global de l'installation motrice à partir de η_i^{cy} et du rendement de chaque organe est donné plus loin, au par. 11-3, pour une installation électro-énergétique à turbine à vapeur.

Le rendement efficace η_{ef}^{ins} d'une installation thermique motrice indique la fraction de la chaleur q_1 transmise à l'installation (par exemple la fraction de chaleur dégagée lors de la combustion du combustible ou fournie par une autre source) qui est transformée en travail transmis à l'appareil entraîné extérieur:

$$l_{utile} = \eta_{ef}^{ins} q_1. \quad (9\text{-}21)$$

La notion de travail fourni à l'appareil extérieur peut avoir un sens différent selon les cas; dans une installation électro-énergétique c'est l'énergie électrique envoyée au système énergétique, dans un moteur à piston d'automobile c'est le travail transmis au vilebrequin, etc.

Il est évident que la quantité

$$\Delta q = (1 - \eta_{ef}^{ins})\, q_1 \quad (9\text{-}22)$$

représente la partie de la chaleur q_1 non transformée en travail. La quantité Δq est composée de la chaleur q_2 cédée à la source froide et des pertes de chaleur Δq_{per} dues à l'irréversibilité des transformations subies par les divers organes de l'installation, à la dissipation dans le milieu extérieur, etc. On peut déterminer Δq_{per} sans difficulté ; il est évident que

$$\Delta q_{per} = l_{cy}^{rév} - l_{utile}, \quad (9\text{-}23)$$

où $l_{cy}^{rév}$ est le travail effectué dans le cycle réversible et l_{utile} le travail réellement produit par l'installation réelle. En tenant compte de (9-1) et (9-21), on en déduit

$$\Delta q_{per} = (\eta_{th} - \eta_{ef}^{ins})\, q_1. \quad (9\text{-}24)$$

Au point de vue de la perfection thermodynamique on doit chercher à élever autant que possible le rendement efficace global de l'installation. Cependant ceci ne doit pas toujours être pris trop à la lettre. En effet, l'élévation du rendement s'explique par le désir d'économiser sur le combustible (en tant que source de chaleur q_1 fournie pour la réalisation du cycle). Toutefois, dans certains cas (qui seront analysés au chap. 10, par exemple), les mesures prises en vue d'améliorer le rendement thermique du cycle (et donc, le rendement efficace global de l'installation) ont pour conséquence de compliquer considérablement et donc d'élever le coût de l'installation. Ainsi, la réduction des frais déterminée par l'économie en combustible entraînera une augmentation des dépenses pour la construction de l'installation. Il est évident que pour savoir s'il est raisonnable ou non d'élever le rendement d'une installation en investissant plus dans sa construction, il faut entreprendre une analyse technique et économique qui sort du cadre de la thermodynamique.

9-4. Méthode entropique de calcul des pertes d'énergie dans les cycles irréversibles

Au par. 3-10 nous avons introduit une notion importante, celle de la perte d'énergie (ou perte de capacité de travail) du système due à l'irréversibilité des transformations subies par ce système.

Nous avons défini la perte de capacité de travail du système * comme étant égale à la différence entre le travail maximal (l_{utile}^{max}) que le système considéré peut produire lorsqu'il ne parcourt que des transformations réversibles et le travail (l_{utile}) que le système effectue lorsque les transformations dont il est le siège sont irréversibles :

$$\Delta L = l_{utile}^{max} - l_{utile}. \quad (9\text{-}25)$$

Il a été montré au par. 3-10 que la perte de capacité de travail du système est donnée par l'équation de Gouy-Stodola (3-188)

$$\Delta L = T_0 \Delta s_{sys},$$

* Le travail utile et la perte de capacité de travail sont ici rapportés à l'unité de masse (c'est-à-dire que nous prenons les valeurs spécifiques). La capacité de travail est désignée par L pour la distinguer du travail.

où T_0 est la température du milieu extérieur et Δs_{sys} l'accroissement d'entropie dû à l'irréversibilité des transformations subies par le système.

Comme nous l'avons dit précédemment, cette équation est applicable à un système isolé comprenant deux sources de chaleur et un fluide moteur parcourant une transformation fermée, elle est donc valable pour une installation motrice.

Si la source chaude fournit dans un tel système une quantité de chaleur q_1, le travail maximal qui peut être obtenu à partir de cette chaleur est égal au travail d'un cycle de Carnot réversible réalisé dans l'intervalle de température compris entre $T_{s.ch.}$ et $T_{s.fr.}$. En effect, nous avons vu au chap. 3, qu'un cycle de Carnot réversible possédait le rendement thermique le plus élevé par rapport à n'importe quel autre cycle réalisé dans le même intervalle de température.

Le travail utile maximal qui pourrait être obtenu à partir de la chaleur q_1 (la capacité de travail de la chaleur q_1) dans un tel système a donc pour valeur

$$l_{\text{utile}}^{\max} = \eta_{\text{th}}^{\text{cy.C.r.}} q_1, \tag{9-26}$$

$\eta_{\text{th}}^{\text{cy.C.r.}}$ étant le rendement d'un cycle de Carnot réversible : d'après (3-32) on a

$$\eta_{\text{th}}^{\text{cy.C.r.}} = \frac{T - T_0}{T}$$

et par conséquent

$$l_{\text{utile}}^{\max} = q_1 \left(1 - \frac{T_0}{T}\right), \tag{9-27}$$

où T_0 est la température de la source froide (du milieu extérieur) et T la température de la source chaude.

Lorsque le système considéré parcourt un cycle réel irréversible, le travail utile l_{utile} du cycle, obtenu dans ce cas, a pour expression

$$l_{\text{utile}} = q_1 \eta_{\text{ef}}^{\text{ins}}, \tag{9-28}$$

$\eta_{\text{ef}}^{\text{ins}}$ étant le rendement efficace global de l'installation.

En tenant compte de (9-28) et (9-26), on déduit de (9-25) :

$$\Delta L = q_1 (\eta_{\text{th}}^{\text{cy.C.r.}} - \eta_{\text{ef}}^{\text{ins}}). \tag{9-29}$$

On voit donc que la perte de capacité de travail pour l'ensemble de l'installation motrice peut être calculée à partir des valeurs connues de $\eta_{\text{th}}^{\text{cy.C.r.}}$ et $\eta_{\text{ef}}^{\text{ins}}$.

Cependant il n'est pas rationnel de suivre cette marche pour calculer la perte de capacité de travail, parce qu'elle ne permet pas d'évaluer séparément l'efficacité de fonctionnement des organes constitutifs de l'installation. Une autre voie offre plus d'intérêt de ce point de vue.

On sait que la variation d'entropie totale ΔS_{sys} du système est égale à la somme algébrique des variations d'entropie de toutes les n parties du système :

$$\Delta S_{sys} = \sum_{j=1}^{n} \Delta S_j. \tag{9-30}$$

En multipliant les deux membres de cette équation par la température du milieu extérieur et en tenant compte de l'équation (3-188), on obtient:

$$\Delta L_{sys} = \sum_{j=1}^{n} \Delta L_j. \tag{9-31}$$

Ainsi, la perte de capacité de travail pour l'ensemble du système est égale à la somme des pertes de capacité de travail dans les parties constitutives de ce système.

A souligner qu'au point de vue de l'analyse des pertes de capacité de travail, peu importe si la transformation considérée est destinée ou non à la production de travail, si elle est fermée ou non. Il est évident que si la transformation considérée ne produit pas de travail ($l_{utile} = 0$), l'équation (9-25) donne

$$\Delta L = l_{utile}^{max}.$$

Il est à remarquer que l'équation (9-25) est valable pour les transformations dont la réalisation amène la source de travail à un état d'équilibre avec le milieu extérieur. Lorsque la transformation évolue entre deux états et que dans aucun d'eux la source de travail n'est en équilibre avec le milieu extérieur, l'équation (9-25) prend une forme quelque peu différente [quant à l'équation de Gouy-Stodola (3-188), elle est évidemment valable pour toutes les transformations]. Envisageons, par exemple, un système isolé constitué d'un corps *1* à la température T_1, d'un corps *2* à la température T_2 ($T_1 > T_2$) et d'un milieu extérieur à la température T_0. Supposons que dans une partie de ce système, à savoir entre les corps *1* et *2*, soit échangée une certaine quantité de chaleur Q sans production de travail. La différence de température entre les corps *1* et *2* étant finie, cette transformation sera irréversible. Il est évident que l'entropie du corps *1* subira une diminution $\Delta S_1 = -Q/T_1$ et celle du corps *2* une augmentation $\Delta S_2 = Q/T_2$ *. La variation totale d'entropie de la partie considérée (des corps *1* et *2*) du système aura pour expression :

$$\Delta S_{1,2} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1}. \tag{9-32}$$

La quantité de chaleur Q réduit sa capacité de travail en passant de la température T_1 à la température T_2 ($T_1 > T_2$). Si à la température T_1 la capacité de travail de la chaleur Q dans le système considéré (la température du milieu extérieur étant T_0) est égale, d'après l'équation (9-27), à

$$l_{utile\,1}^{max} = Q\left(1 - \frac{T_0}{T_1}\right), \tag{9-33}$$

à la température T_2 elle aura pour expression

$$l_{utile\,2}^{max} = Q\left(1 - \frac{T_0}{T_2}\right) \tag{9-34}$$

* Nous supposons pour simplifier que les températures des corps restent pratiquement inchangées au cours de cet échange de chaleur Q.

et, par conséquent, la perte de capacité de travail due au passage irréversible de la chaleur Q du corps *1* sur le corps *2* sera exprimée par

$$\Delta L = l^{\max}_{\text{utile } 1} - l^{\max}_{\text{utile } 2} = T_0 \left(\frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1} \right) \tag{9-35}$$

ou, compte tenu de la relation obtenue plus haut pour $\Delta S_{1,2}$:

$$\Delta L = T_0 \Delta S_{1,2}, \tag{9-36}$$

ce qui représente, comme il fallait s'y attendre, l'équation de Gouy-Stodola (3-188) pour le cas particulier que nous sommes en train d'étudier.

Considérons maintenant le cas où la chaleur Q est transférée du corps *1* au corps *2* d'une manière réversible. Rappelons ici, que le seul moyen de transférer réversiblement de la chaleur entre deux corps ayant des températures constantes, la différence de ces températures étant finie, est de réaliser entre eux un cycle de Carnot réversible. Dans ce cycle, une partie de la chaleur Q sera transformée en travail:

$$l_{\text{utile } 1\text{-}2} = Q \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \tag{9-37}$$

où $(T_1 - T_2)/T_1$ est le rendement thermique du cycle de Carnot réalisé entre les températures T_1 et T_2. La fraction de la chaleur Q cédée réversiblement au corps *2* (c'est-à-dire la chaleur Q_2 pour ce cycle) sera égale à

$$Q_2 = Q - l_{\text{utile } 1\text{-}2} = Q \frac{T_2}{T_1}. \tag{9-38}$$

La capacité de travail de la quantité de chaleur Q_2 à la température T_2 aura pour expression

$$l^{\max}_{\text{utile } 2} = Q_2 \left(1 - \frac{T_0}{T_2} \right) = Q \frac{T_2}{T_1} \left(1 - \frac{T_0}{T_2} \right). \tag{9-39}$$

Quant à la capacité de travail de la chaleur Q au niveau de température T_1, elle sera évidemment la même que dans le cas précédent (9-33):

$$l^{\max}_{\text{utile } 1} = Q \left(1 - \frac{T_0}{T_1} \right).$$

Il en résulte que la diminution de capacité de travail par suite du passage réversible de la chaleur Q du corps *1* au corps *2* sera

$$l^{\max}_{\text{utile } 1} - l^{\max}_{\text{utile } 2} = Q \frac{T_1 - T_2}{T_1} \tag{9-40}$$

ou encore, compte tenu de (9-37),

$$l^{\max}_{\text{utile } 1} - l^{\max}_{\text{utile } 2} = l_{\text{utile } 1\text{-}2}. \tag{9-41}$$

Cela signifie que la diminution de capacité de travail est égale au travail obtenu dans la transformation réversible *1-2*.

En ce qui concerne la perte de capacité de travail dans une telle transformation, elle est nulle dans le cas considéré: la capacité de travail a subi une diminution aux dépens de laquelle un travail utile a été obtenu. Cette conclusion peut être aussi obtenue à l'aide de l'équation de Gouy-Stodola. En effet, nous avons montré à la page 100 que lorsque le système thermodynamique parcourt un cycle de Carnot réversible son entropie reste inchangée

$$\Delta S_{1,2} = 0.$$

Ceci étant, il résulte de l'équation (3-188) pour le cas considéré que

$$\Delta L = 0. \tag{9-42}$$

Enfin, dans le cas où le transfert de chaleur du corps *1* au corps *2* s'effectue dans un cycle irréversible, la perte de capacité de travail sera égale à

$$\Delta L = (l^{max}_{utile\ 1} - l^{max}_{utile\ 2}) - l_{utile\ 1\text{-}2}, \tag{9-43}$$

$l_{utile\ 1-2}$ étant le travail produit dans ce cycle.

Pour un cycle irréversible, on a

$$l^{max}_{utile\ 1} - l^{max}_{utile\ 2} > l_{utile\ 1\text{-}2}, \tag{9-44}$$

Lorsqu'on aura calculé la perte de capacité de travail dans chacun des organes principaux de l'installation on disposera d'importants résultats pour analyser l'efficacité du fonctionnement de toute l'installation. Les valeurs trouvées de ΔL_j mettront en évidence les organes de l'installation dont les transformations irréversibles déterminent la part principale de ΔL_{sys} et qui devront donc être perfectionnées en tout premier lieu.

Dans chaque organe constitutif de l'installation la perte de capacité de travail est calculée au moyen de l'équation (3-188) à partir des valeurs connues de T_0 et ΔS_j.

Quant à l'accroissement d'entropie ΔS_j dû à l'irréversibilité des transformations qui évoluent dans les divers organes de l'installation, sa valeur est calculée par des méthodes différentes suivant les cas.

L'irréversibilité des cycles * réels des installations motrices peut être de deux types: l'irréversibilité due au frottement accompagnant l'écoulement du fluide moteur dans les divers organes de l'installation et l'irréversibilité déterminée par une différence de température finie dans les échanges de chaleur entre le fluide moteur et les sources de chaleur. Nous dirons que le cycle est intérieurement réversible si l'écoulement du fluide moteur dans ce cycle s'effectue sans frottement et complètement réversible s'il s'effectue sans frottement et sans pertes irréversibles dues aux échanges de chaleur extérieurs (avec les sources chaude et froide). Donc, un cycle évoluant sans pertes par frottement lors de l'écoulement du fluide moteur, mais dans un intervalle de température plus étroit que celui entre des sources chaude et froide, sera appelé cycle intérieurement réversible mais irréversible extérieurement. Le système considéré (source chaude-fluide moteur-source froide) produirait un travail maximal si la température du fluide moteur au cours des échanges de chaleur était égale aux températures des sources de chaleur. La valeur finie de la différence de température entraîne une perte de capacité de travail du système, que nous devons prendre en considération lors de l'analyse des pertes d'énergie dans l'installation.

Du paragraphe précédent il résulte que la méthode des rendements ne tient compte que des pertes dues à l'irréversibilité interne du

---

* Ici il est question seulement du cycle proprement dit de l'installation motrice et non pas des pertes mécaniques et électriques (frottement dans les paliers, pertes électriques) dans ses organes.

cycle, et néglige complètement les pertes déterminées par la valeur finie de la différence entre la température de la source de chaleur et celle du fluide moteur. Ce n'empêche pas néanmoins que cette méthode soit largement employée dans les calculs de la technique de la chaleur. Cela tient au fait que l'irréversibilité externe est sans effets sur les résultats quantitatifs de l'analyse. En effet, si l'irréversibilité interne du cycle se traduit par la perte d'une partie de la chaleur qui est transmise au fluide moteur, l'irréversibilité externe n'entraîne aucune perte de chaleur : la même quantité de chaleur sera transmise par la source chaude au fluide moteur quelle que soit la différence de leurs températures. L'irréversibilité externe provoque une perte de capacité de travail (une utilisation incomplète du potentiel de température de la chaleur qui aurait permis d'obtenir un travail plus grand si l'apport de chaleur avait été plus parfait au point de vue thermodynamique).

Considérons à ce propos l'échange de chaleur, par exemple, dans le foyer d'une chaudière équipant une installation motrice à vapeur. Le fonctionnement des foyers dans les grands groupes évaporatoires modernes est caractérisé par une efficacité élevée, les pertes de chaleur y sont minimales et le rendement dépasse 95 %. On peut donc conclure qu'au point de vue du premier principe de la thermodynamique c'est un dispositif très perfectionné. Maintenant considérons-le au point de vue du deuxième principe de la thermodynamique.

Le foyer de la chaudière est le siège d'une transformation irréversible évidente, savoir le transfert de chaleur de la source chaude (gaz de combustion), dont la température est d'environ 2 200 K, aux tubes dans lesquels circule une émulsion eau-vapeur d'eau dont la température de saturation à la pression de 9 806 kPa (100 kgf/cm²) est égale par exemple à 583 K. Pour calculer la perte de capacité de travail de ce système qui est le siège d'un transfert irréversible de la chaleur q, nous employerons l'équation de Gouy-Stodola (3-188). Dans le cas considéré, $T_0 = 10° \text{ C} = 283 \text{ K}$ est la température de la source froide (du milieu extérieur) et $\Delta S = 29\,300 \left(\frac{1}{583} - \frac{1}{2200}\right) =$ $= 36{,}8 \text{ kJ/(kg}\cdot\text{K)}$ si $q = 29\,300 \text{ kJ/kg}$ (7000 kcal/kg) est la chaleur de combustion de 1 kg de combustible moyen. D'après l'équation (3-188), $\Delta L = 283 \cdot 36{,}8 = 10\,410$ kJ/kg de combustible ou 2,9 kWh/kg de combustible, c'est-à-dire la perte de capacité de travail du système rapportée à 1 kg de combustible moyen (c'est-à-dire du combustible possédant la chaleur de combustion indiquée plus haut) sera de 2,9 kWh.

On voit donc qu'un dispositif thermique bien efficace au point de vue du premier principe de la thermodynamique s'avère imparfait au point de vue du deuxième principe et cette imperfection est mise en évidence par la méthode entropique qui permet d'évaleur l'efficacité des organes distincts d'une installation motrice.

Comme nous l'avons déjà dit, la méthode entropique permet donc, à la différence de la méthode des rendements, de rechercher

les sources d'irréversibilité dans les organes d'une installation thermique motrice.

Comparons maintenant l'équation (9-24) qui donne la valeur des pertes de chaleur dans le cycle d'une installation motrice (des pertes qui ne sont dues, comme nous l'avons vu, qu'à l'irréversibilité interne des transformations de l'installation)

$$\Delta q_{per} = q_1 (\eta_{th} - \eta_{ef}^{ins})$$

avec l'équation (9-29) exprimant la valeur des pertes de capacité de l'installation (provoquées non seulement par l'irréversibilité interne mais aussi par l'irréversibilité externe)

$$\Delta L = q_1 (\eta_{th}^{cy.C.r.} - \eta_{ef}^{ins}).$$

A souligner que $\eta_{th}^{cy.C.r.}$ représente ici le *rendement thermique* d'un cycle de Carnot *complètement réversible* (réalisé dans l'intervalle de température compris entre $T_{s.ch.}$ et $T_{s.fr.}$).

Il en résulte que

$$\Delta L - \Delta q_{per} = q_1 (\eta_{th}^{cy.C.r.} - \eta_{th}). \qquad (9\text{-}45)$$

La perte additionnelle de capacité de travail due à l'irréversibilité externe de l'installation est proportionnelle à la différence entre le rendement thermique du cycle le plus efficace, savoir d'un cycle de Carnot complètement réversible, et le rendement thermique du cycle considéré.

Introduisons, avant de clore ce paragraphe, la notion de coefficient de capacité de travail de l'installation. Ecrivons l'équation (9-25) sous la forme:

$$l_{utile} = l_{utile}^{max} - \Delta L. \qquad (9\text{-}46)$$

D'autre part, en utilisant la relation (9-21)

$$\eta_{ef}^{ins} = \frac{l_{utile}}{q_1}$$

on a de toute évidence

$$\eta_{ef}^{ins} = \frac{l_{utile}}{l_{utile}^{max}} \frac{l_{utile}^{max}}{q_1}.$$

En portant dans cette dernière relation la valeur de l_{utile} tirée de (9-46) et, puisque d'après (9-26) l_{utile}^{max}/q_1 est égal au rendement thermique d'un cycle de Carnot réversible, on obtient

$$\eta_{ef}^{ins} = \left(1 - \frac{\Delta L}{l_{utile}^{max}}\right) \eta_{th}^{cy.C.r.}. \qquad (9\text{-}47)$$

La grandeur définie par la relation

$$\eta_{p.c.t.} = \frac{\Delta L}{l_{utile}^{max}} \qquad (9\text{-}48)$$

porte le nom de *coefficient de perte de capacité de travail*; elle représente la fraction de capacité de travail qui est perdue à cause de l'irréversibilité des transformations subies par l'installation motrice.

La grandeur définie par la relation

$$\eta_{c.p.r.} = 1 - \frac{\Delta L}{l_{utile}^{max}} = 1 - \eta_{p.c.t.} \qquad (9\text{-}49)$$

s'appelle *coefficient relatif de capacité de travail* de l'installation (parfois, on l'appelle coefficient d'utilisation de l'énergie ou encore degré de perfection thermodynamique).

Avec cette nouvelle notation on obtient de (9-47):

$$\eta_{ef}^{ins} = \eta_{c.p.r.}\eta_{th}^{cy.C.r.}, \tag{9-50}$$

le rendement effectif global d'une installation thermique motrice peut donc être exprimé comme le produit du coefficient relatif de capacité de travail du système par le rendement thermique d'un cycle de Carnot réversible réalisé dans l'intervalle de température compris entre $T_{s.ch.}$ et $T_{s.fr.}$.

9-5. Méthode exoergique de calcul des pertes de capacité de travail

Au par. 3-10 nous avons introduit la notion de travail utile maximal (de capacité de travail) d'un système isolé constitué d'une source de travail et du milieu extérieur [l'équation (3-177)]:

$$l_{utile}^{max} = (U_1 - U_2) - T_0(S_1 - S_2) - p_0(V_2 - V_1);$$

où les indices « 1 » et « 2 » caractérisent respectivement l'état initial (état hors d'équilibre) et l'état final (état d'équilibre) de ce système; U, S, et V sont respectivement l'énergie interne, l'entropie et le volume de la source de travail, p_0 et T_0 la pression et la température du milieu extérieur (celles-ci sont égales à la pression et à la température de la source de travail à l'état *2*, état dans lequel cette source est en équilibre thermodynamique avec le milieu extérieur). La pression de la source de travail à l'état initial, hors d'équilibre avec l'extérieur, a été désignée par p_1.

Cette définition est valable pour tous les systèmes thermodynamiques isolés.

Dans la méthode entropique de calcul des pertes de capacité de travail, que nous avons décrite au paragraphe précédent, l'installation motrice était considérée comme un système isolé. Nous avons tout d'abord calculé, à l'aide de l'équation (9-29), la capacité de travail de toute l'installation (ou, plus exactement, la capacité de travail de la chaleur dégagée par la source chaude), ensuite nous avons déterminé les pertes de cette capacité de travail dans les divers organes de cette installation, en les considérant comme les parties constitutives du système isolé. Dans cette méthode, le degré de perfection thermodynamique d'un organe est évalué par comparaison des pertes de capacité de travail dans cet organe avec la capacité de travail de tout le système.

Il existe un autre procédé permettant d'analyser l'efficacité de fonctionnement des installations thermiques motrices. Chaque organe de l'installation peut être considéré comme un système thermodynamique autonome (bien entendu, ce système n'est pas isolé puisque cet organe est parcouru par le fluide moteur et échange de la chaleur et du travail avec les autres parties de l'installation). L'efficacité de fonctionnement de chaque organe peut être appré-

ciée en comparant la capacité de travail que possède le fluide moteur (ou la chaleur) à l'entrée de cet organe avec les pertes de capacité de travail occasionnées par l'irréversibilité des transformations qui ont lieu dans cet organe. Quant à la capacité de travail, elle est, bien entendu, évaluée comme précédemment par rapport au milieu extérieur caractérisé par les paramètres p_0 et T_0. L'avantage principal d'une telle méthode réside dans le fait qu'elle permet d'analyser le degré de perfection thermodynamique de tel ou tel organe de l'installation sans avoir a priori à apprécier la capacité de travail de l'ensemble de l'installation et les pertes de capacité de travail dans tous ses organes, ce qui simplifie dans une certaine mesure les calculs relatifs aux pertes de capacité de travail.

Etant donné que dans la plupart des installations thermiques, aussi bien motrices que frigorifiques et calorifiques, on a affaire à un courant continu du fluide intermédiaire (eau et vapeur d'eau dans les installations de turbine à vapeur, air et produits de combustion dans les installations de turbine à gaz et dans les moteurs à réaction, fluide frigorigène ou calorigène dans les installations frigorifiques ou calorifiques), il y a intérêt, en vue de rendre plus commode l'analyse de la capacité de travail de ces installations, à opérer avec la notion de capacité de travail du système pour le cas où les transformations subies par ce système ont lieu dans le fluide en écoulement.

Ceci étant, considérons un système non isolé constitué d'une source de travail représentée par un fluide moteur en écoulement sous la pression p_1 et à la température T_1 et d'un milieu extérieur (de paramètres p_0 et T_0). Calculons le travail utile maximal (c'est-à-dire la capacité de travail) de ce système en le rapportant à l'unité de masse du fluide moteur. Pour ce calcul nous suivrons une autre marche que celle qui a été utilisée au par. 3-10 pour la déduction de l'équation (3-177) *.

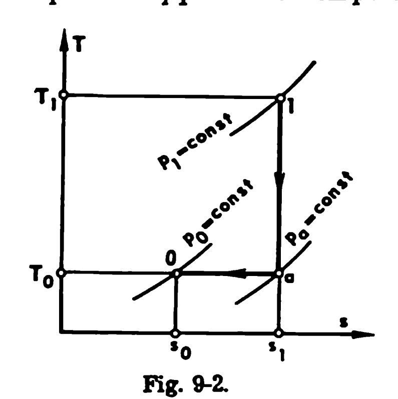


Fig. 9-2.

Nous avons vu au par. 3-10 qu'un système hors d'équilibre produisait un travail utile maximal dans le cas où les transformations qui amenaient le système à un état d'équilibre étaient réversibles. Si la source de travail est caractérisée par une température T_1 et une pression p_1, et le milieu extérieur par les paramètres T_0 et p_0 (voir le diagramme T-s de la fig. 9-2), cette source de travail peut être amenée réversiblement à un état d'équilibre avec le milieu

* Cette méthode aurait pu être appliquée aussi à la déduction de l'équation (3-177).

extérieur, par exemple de la manière suivante. Tout d'abord on fait subir à la source de travail une transformation adiabatique réversible qui amène sa température de T_1 à T_0 et sa pression de p_1 à p_a ; ensuite, on réalise une transformation isotherme au cours de laquelle la pression de la source de travail atteint la valeur p_0 grâce à un échange de chaleur avec le milieu extérieur (cette transformation isotherme est réversible parce que les températures de la source de travail et du milieu extérieur sont identiques et égales à T_0 et, par conséquent, un échange de chaleur a lieu pour une différence de température infiniment petite, c'est-à-dire, réversiblement). Toute autre transformation (ou combinaison de transformations) entre les états *0* et *1* serait irréversible. En effet, dans n'importe quelle autre transformation la source de travail céderait de la chaleur et comme la température initiale (T_1) de la source de travail est différente de la température (T_0) du milieu extérieur, ce transfert serait irréversible.

Le travail produit par le fluide en écoulement dans la transformation adiabatique réversible *1-a* a pour expression

$$l_{1-a}^{\text{rév}} = i_1 - i_a. \tag{9-51}$$

Rappelons que cette différence d'enthalpie se transforme en énergie cinétique d'écoulement et cette dernière peut être facilement convertie en diverses sortes de travail. En vertu de l'équation (2-64) du premier principe de la thermodynamique pour l'écoulement d'un fluide

$$q_{1-a} = (i_a - i_1) + \frac{w_a^2 - w_1^2}{2}$$

on obtient pour la transformation adiabatique ($q = 0$):

$$l_{1-a}^{\text{rév}} = \frac{w_a^2 - w_1^2}{2} = i_1 - i_a. \tag{9-52}$$

Le travail produit par le fluide en écoulement dans la transformation isotherme réversible *a-0* est donné par la relation suivante déduite de l'équation (2-64):

$$l_{a-0}^{\text{rév}} = (i_a - i_0) + q_{a-0}, \tag{9-53}$$

q_{a-0} étant la chaleur empruntée à la source de travail (au courant fluide). Conformément à l'équation (7-23), on a

$$q_{a-0} = T_0 (s_0 - s_a)$$

et, par conséquent,

$$l_{a-0}^{\text{rév}} = (i_a - i_0) + T_0 (s_0 - s_a). \tag{9-54}$$

Le travail produit par le fluide en mouvement lorsqu'il passe réversiblement de l'état *1* à l'état *0* est égal à la somme des travaux effectués dans les transformations réversibles *1-a* et *a-0*:

$$l_{1-a}^{\text{rév}} = l_{1-a}^{\text{rév}} + l_{a-0}^{\text{rév}}, \tag{9-55}$$

d'où, en tenant compte de (9-51) et (9-54) et du fait que $s_1 = s_a$, on obtient:

$$l^{\text{rév}}_{1\text{-}0} = (i_1 - i_a) + (i_a - i_0) + T_0 (s_0 - s_1). \qquad (9\text{-}56)$$

Puisque le travail produit dans une transformation réversible de la source de travail constitue le travail utile maximal (la capacité de travail) du fluide en mouvement on peut écrire *:

$$l^{\max}_{\text{utile}} = (i_1 - i_0) + T_0 (s_0 - s_1). \qquad (9\text{-}56a)$$

La valeur de la capacité de travail spécifique du fluide en écoulement a reçu le nom *d'exoergie* **. L'exoergie est désignée par e:

$$e = (i - i_0) + T_0 (s_0 - s). \qquad (9\text{-}56b)$$

De cette équation il résulte que l'exoergie d'un fluide en écoulement est déterminée de façon univoque par les valeurs des paramètres (p et T) de ce fluide et des paramètres (p_0 et T_0) du milieu extérieur.

La notion d'exoergie s'avère bien commode lorsqu'on veut analyser le degré de perfection thermodynamique d'un appareil thermique quelconque. En effet, soit un appareil thermique quelconque (une turbine, par exemple), dans lequel le fluide moteur entre avec les paramètres p_1 et T_1 et en sort avec les paramètres p_2 et T_2, après avoir effectué un travail utile l_{utile}. Si la transformation qui a lieu à l'intérieur de l'appareil est irréversible, cela signifie que cet appareil fait subir au fluide en écoulement une perte de capacité de travail ΔL. Cette perte de capacité de travail s'exprime évidemment par

$$\Delta L = (e_1 - e_2) - l_{\text{utile}}. \qquad (9\text{-}57)$$

Si l'exoergie du fluide est e_1 à l'entrée de l'appareil et e_2 à sa sortie, la différence $(e_1 - e_2)$ est dépensée pour produire le travail utile l_{utile} et pour les pertes dues à l'irréversibilité. Si les trans-

* Si dans l'équation (9-55) on porte non pas les valeurs de $l^{\text{rév}}_{1\text{-}a}$ et $l^{\text{rév}}_{a\text{-}0}$ qui sont tirées des équations (9-51) et (9-54) et qui ne sont valables que pour l'écoulement d'un fluide, mais celles qui sont données par les équations exprimant le travail utile du système dans le cas général (c'est-à-dire le travail effectué par le système diminué du travail dépensé pour la compression du milieu extérieur), alors, puisque pour une transformation adiabatique réversible *1-a* il découle du premier principe de la thermodynamique que

$$l^{\text{rév}}_{\text{utile } 1\text{-}a} = (u_1 - u_a) - p_0 (V_a - V_1)$$

et respectivement pour la transformation isotherme réversible *a-0*

$$l^{\text{rév}}_{\text{utile } a\text{-}0} = (u_a - u_0) + T (s_a - s_0) - p (V_0 - V_a),$$

nous obtenons l'équation (3-177).

** Ce terme, proposé en 1956, n'a été consacré que ces dernières années. Autrefois cette grandeur était connue sous les termes de « capacité de travail technique », « travail technique maximal », etc.

formations réalisées dans cet appareil étaient réversibles, les pertes de capacité de travail seraient nulles ($\Delta L = 0$) et le fluide en écoulement produirait un travail utile maximal

$$l_{\text{utile } 1\text{-}2}^{\max} = e_1 - e_2. \tag{9-58}$$

En effet, si par exemple dans un écoulement adiabatique, l'exoergie du fluide entre deux sections de l'écoulement (les indices 1 et 2) subit une diminution de

$$\Delta e = e_1 - e_2,$$

on en déduit, en utilisant la relation (9-56b) que:

$$e_1 - e_2 = (i_1 - i_2) + T_0 (s_2 - s_1).$$

Si cet écoulement adiabatique est réversible, alors $s_1 = s_2$ et d'après l'équation (9-51) on a

$$e_1 - e_2 = l_{1\text{-}2}^{\text{rév}},$$

donc

$$e_1 - e_2 = l_{\text{utile}}^{\max};$$

si cette transformation entraîne une augmentation d'entropie, alors la perte de capacité de travail du courant fluide due à l'irréversibilité

$$\Delta L = T_0 (s_2 - s_1)$$

sera, évidemment, égale à

$$\Delta L = (e_1 - e_2) - l_{\text{utile}}.$$

C'est là que réside l'idée maîtresse de la méthode exoergique: en entrant dans l'appareil le fluide moteur a l'exoergie e_1 et après avoir produit le travail utile l_{utile} il sort de l'appareil avec l'exoergie e_2, la perte de capacité de travail due à l'irréversibilité des transformations à l'intérieur de l'appareil étant déterminée au moyen de l'équation (9-57).

Insistons sur le fait que cette méthode permet de juger du degré de réversibilité des transformations qui se déroulent *à l'intérieur* de l'appareil d'après un critère *externe* qui est la différence des exoergies à l'entrée et à la sortie de l'appareil.

De par sa définition [l'équation (9-56b)], l'exoergie d'un fluide en écoulement est univoquement déterminée par les valeurs des paramètres d'état (p et T) du fluide et des paramètres d'état (p_0 et T_0) du milieu extérieur. Elle peut donc être considérée comme une espèce de fonction d'état d'un système hors d'équilibre constitué d'un milieu extérieur et d'une source de travail sous forme d'un fluide en écoulement *.

L'exoergie d'un fluide en écoulement peut être déterminée sans difficulté à l'aide d'un diagramme *i-s*.

Dans le diagramme *i-s* de la fig. 9-3 le point *1* représente l'état de la substance sous la pression p à la température T, alors que le

* Il ne faut pas croire que la notion d'exoergie est applicable seulement à un fluide en écoulement. En principe, on peut considérer aussi bien l'exoergie d'un fluide en écoulement que celle d'un volume fermé.

point O représente l'état de la même substance caractérisé par les paramètres du milieu extérieur (c'est-à-dire en état d'équilibre avec le milieu extérieur) : la pression p_0 et la température T_0. Le tronçon 1-B est donc égal à la différence des enthalpies $(i_1 - i_0)$.

A partir du point O on a tracé une droite de pente α. Puisque d'après la relation (4-42)

$$\left(\frac{\partial i}{\partial s}\right)_p = T, \qquad (9\text{-}59)$$

dans le diagramme i-s on a $\operatorname{tg} \alpha = T$. L'angle α est déterminé par :

$$\alpha = \operatorname{arc\,tg} T_0.$$

Fig. 9-3.

La droite menée par le point O sous cet angle porte le nom de *droite du milieu* extérieur. De l'équation (9-59) il résulte que la droite du milieu est tangente à l'isobare $p_0 = \text{const}$ au point figuratif de l'état du milieu extérieur. L'examen de la fig. 9-3 montre que la longueur du tronçon O-B est égale à la différence des entropies $(s_1 - s_0)$ et la longueur du tronçon A-B, à $(s_1 - s_0) \operatorname{tg} \alpha$, c'est-à-dire à $T_0 (s_1 - s_0)$. La longueur du tronçon 1-A, qui représente la différence des longueurs des tronçons 1-B et A-B, est donc égale à $[(i_1 - i_0) - T_0 (s_1 - s_0)]$, c'est-à-dire à l'exoergie.

Ainsi, l'exoergie d'un fluide en écoulement de paramètres p et T par rapport au milieu extérieur de paramètres p_0 et T_0 est égale, dans le diagramme i-s à la portion de verticale comprise entre le point représentant l'état de ce fluide et la droite du milieu extérieur.

Les droites du milieu seront différentes suivant la température du milieu : elles auront une pente différente et seront issues de points distincts parce que les coordonnées i_0 et s_0 du point zéro sont déterminées dans le diagramme i-s par les valeurs des paramètres p_0 et T_0 du milieu.

Outre la méthode que nous venons de décrire, on utilise encore, pour déterminer l'exoergie, un diagramme spécial e-s dont le principe de construction découle de l'examen du procédé qui permet de calculer l'exoergie au moyen du diagramme i-s. La fig. 9-4 reproduit le diagramme e-s qui n'est rien d'autre que le diagramme i-s en coordonnées obliques, l'axe des enthalpies faisant un angle de $(90° + \alpha)$ avec celui des entropies (on a ici $\alpha = \operatorname{arc\,tg} T_0$). Les lignes isenthalpiques (en pointillé sur la fig. 9-4) font donc dans le diagramme e-s un angle de $(90° + \alpha)$ avec l'axe des abscisses. Le diagramme e-s

est construit, évidemment, pour une valeur concrète de la température T_0 du milieu extérieur. Afin de déterminer au moyen du diagramme *e-s* la valeur de l'exoergie pour d'autres températures du milieu, on y trace les droites du milieu correspondant à ces températures. De ce point de vue, le diagramme *e-s* ne présente pas plus d'avantages que le diagramme *i-s*.

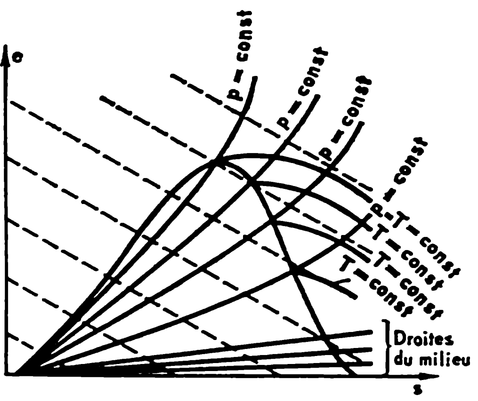


Fig. 9-4.

En règle générale, pour analyser les cycles de la vapeur d'eau on prend pour pression du milieu extérieur $p_0 = 98$ kPa (1 kgf/cm²) et la température $T_0 = 0$ à 30°C. Puisque i_0 et s_0 de l'eau varient en fonction de T_0, les droites du milieu seront issues de différents points *O* suivant la température. Pratiquement, ces points se situent, dans le domaine de l'eau, si près de la ligne limite qu'on peut les considérer comme appartenant à la ligne limite de gauche. Dans le diagramme *e-s* de l'eau la valeur la plus basse de T_0 (pour laquelle la droite du milieu est confondue avec l'axe des abscisses) est prise égale à 0 °C. C'est ainsi qu'on détermine l'exoergie du courant de fluide moteur.

Par analogie avec l'exoergie du courant de fluide moteur on introduit la notion d'exoergie d'un flux de chaleur. L'exoergie d'un flux de chaleur q, cédée par un corps de température T, est définie par la relation

$$e_q = q\left(1 - \frac{T_0}{T}\right), \tag{9-60}$$

T_0 étant la température du milieu extérieur. L'origine de cette relation est évidente, elle coïncide avec l'équation (9-27) : toute différence entre les méthodes entropique et exoergique d'évaluation de capacité de travail disparaît lorsqu'elles sont appliquées à la chaleur.

Soit un appareil thermique produisant un travail utile l_{utile}. Si le fluide moteur est caractérisé par les paramètres p_1 et T_1 à l'entrée de cet appareil et par les paramètres p_2, T_2 à sa sortie et si, en outre, un flux de chaleur q_1 est transmis à l'appareil depuis une source calorifique de température T_1, alors, conformément à ce qui précède, la perte de capacité de travail du courant de fluide moteur et de la chaleur sera

$$\Delta L = [(e_{\text{ent}} + e_{q\,\text{ent}}) - e_{\text{sor}}] - l_{\text{utile}}. \tag{9-61}$$

Dans le cas où l'appareil thermique ne produit aucun travail utile, la perte de capacité de travail sera évidemment :

$$\Delta L = (e_{ent} + e_{q\ ent}) - e_{sor}. \quad (9\text{-}62)$$

La quantité ΔL comporte les pertes de capacité de travail dues aussi bien au frottement qu'à l'échange de chaleur pour une différence de température finie ; la quantité ΔL tient aussi compte de la perte de chaleur dans l'appareil provoquée par l'échange de chaleur avec le milieu extérieur.

Il convient de souligner une fois de plus que la raison d'être de la méthode exoergique est la même que celle de la méthode entropique, savoir, le calcul des pertes de capacité de travail.

Pour calculer le degré de perfection thermodynamique d'un appareil thermique on utilise la notion de rendement exoergique que l'on définit par la relation

$$\eta_{exo} = \frac{l_{utile}}{e_{ent} - e_{sor}}. \quad (9\text{-}63)$$

Si les transformations ayant lieu dans l'appareil sont réversibles, on a $l_{utile} = l_{utile}^{max}$ et d'après (9-58) $\eta_{exo} = 1$.

De ce qui précède on peut conclure sans peine que pour une machine thermique (une turbine, par exemple), le rendement exoergique est égal au rendement interne relatif de cette machine, et pour l'ensemble de l'installation à son rendement efficace.

Si l'on a affaire à des appareils thermiques ne produisant pas de travail utile, la détermination du rendement exoergique moyennant l'équation (9-63) n'a aucun sens. Dans ce cas il est plus logique de définir le rendement exoergique par la relation

$$\eta_{exo} = \frac{e_{sor}}{e_{ent}}. \quad (9\text{-}64)$$

Le rendement exoergique donne la mesure de l'irréversibilité des transformations qui ont lieu à l'intérieur de l'appareil ; si ces transformations étaient réversibles, on aurait

$$e_{ent} = e_{sor}$$

et

$$\eta_{exo} = 1.$$

Dans les équations (9-63) et (9-64) par e_{ent} on entend la somme des exoergies du courant de fluide moteur et du flux de chaleur.

Plus loin (voir chap. 11) nous donnerons un exemple d'application de la méthode exoergique pour l'analyse d'une installation motrice concrète.

Actuellement, la méthode exoergique trouve des applications de plus en plus larges dans les diverses branches de la technique de la chaleur et du froid.

CHAPITRE 10

CYCLES MOTEURS DES GAZ

10-1. Cycles des moteurs à combustion interne à piston

Le moteur à combustion interne est, comme l'indique son nom, une machine thermique dans laquelle le fluide moteur reçoit la chaleur de combustion d'un combustible brûlant à l'intérieur même du moteur. Dans ces moteurs le fluide est constitué, dans la première étape, par de l'air ou par un mélange d'air et d'un combustible facilement inflammable et, dans la deuxième étape, par les produits de combustion de ce combustible liquide ou gazeux (essence, kérosène, huile, solaire, etc.). Dans les moteurs à gaz, le fluide est soumis à un régime de pressions pas très élevées et de températures largement supérieures à la température critique, ce qui permet de l'assimiler, avec une bonne approximation, à un gaz parfait et partant de simplifier singulièrement l'analyse thermodynamique du cycle moteur.

Les moteurs à combustion interne offrent deux avantages précieux sur les autres types de moteurs thermiques. Premièrement, la source chaude se trouvant en quelque sorte à l'intérieur même du moteur, il n'est plus besoin d'avoir de vastes surfaces pour l'échange de chaleur entre la source chaude et le fluide moteur. Les moteurs à combustion interne seront donc bien plus compacts que les turbines à vapeur, par exemple. Le deuxième avantage des moteurs à combustion interne réside dans ce qui suit : dans les moteurs thermiques où le fluide moteur reçoit la chaleur par une source chaude extérieure, la température supérieure du fluide est bornée, au cours du cycle, par la température admissible des matériaux utilisés (ainsi, dans les installations à turbines à vapeur, la température de la vapeur d'eau est limitée par les propriétés des aciers qui entrent dans la construction des organes de la chaudière et de la turbine à vapeur : on sait que la résistance limite des matériaux diminue lorsque la température croît). Dans les moteurs à combustion interne, le fluide, qui reçoit de la chaleur non pas à travers les parois du moteur mais grâce au dégagement de chaleur qui a lieu dans le fluide même, possède une température sans cesse variable susceptible de dépasser considérablement cette limite. De plus, il ne faut pas oublier que les parois des cylindres et la culasse sont équipées d'un système de

refroidissement forcé qui permet d'élargir l'intervalle de température du cycle et, partant, d'améliorer le rendement thermique.

Les moteurs à combustion interne (du type à piston) sont largement employés (automobiles, tracteurs, vieux types d'avions, etc.)

L'organe principal de tout moteur à piston est un cylindre dans lequel se déplace un piston relié par l'intermédiaire d'un système bielle-manivelle à l'organe consommateur de travail. Le cylindre comporte deux orifices fermés par des soupapes dont l'un sert à l'aspiration du fluide moteur (de l'air ou d'un mélange combustible) et l'autre à l'échappement du fluide moteur après la réalisation du cycle.

On distingue trois principaux types de cycles dans les moteurs à combustion interne à piston : le cycle d'Otto (combustion à $V = \text{const}$), le cycle de Diesel (combustion à $p = \text{const}$), le cycle de Trinckler (combustion à $V = \text{const}$ et ensuite à $p = \text{const}$).

Fig. 10-1.

Considérons le *cycle d'Otto* (du nom de N. Otto, ingénieur allemand qui a réalisé ce cycle en 1876).

Le schéma d'un moteur fonctionnant suivant le cycle d'Otto et le diagramme dynamique de ce moteur sont représentés sur la fig. 10-1.

Le piston *I* est animé d'un mouvement rectiligne alternatif dans le cylindre *II* qui comporte une soupape d'aspiration *III* et une soupape d'échappement *IV*. Au cours de la transformation *a-1* le piston se déplace de gauche à droite, en produisant une dépression dans le cylindre, la soupape d'admission *III* s'ouvre et le mélange combustible qui est préparé dans un organe spécial appelé carburateur est aspiré dans le cylindre. Dans le cycle d'Otto le mélange combustible est constitué par de l'air chargé d'une certaine quantité de vapeur d'essence (ou d'un autre combustible). Lorsque le piston atteint sa position d'extrême droite, la soupape d'aspiration coupe l'arrivée du mélange combustible dans le cylindre et le piston commence à se déplacer en sens inverse, de la droite vers la gauche. Ce faisant le piston comprime le mélange combustible et fait accroître sa pression (transformation *1-2*). Dès que la pression du mélange combustible atteint une valeur bien déterminée correspondant au point *2* sur le diagramme dynamique, la bougie électrique *V* assure l'allumage des gaz comprimés. La combustion du mélange gazeux se produit presque instantanément, le piston ne réussit pas à se déplacer durant cette combustion de sorte qu'on peut considérer

le phénomène de combustion comme une transformation isochore. La chaleur dégagée par la combustion échauffe le fluide moteur se trouvant dans le cylindre et en augmente la pression jusqu'à une valeur correspondant au point *3* sur le diagramme dynamique. Sous l'effet de cette pression le piston se déplace de nouveau vers la droite en produisant un travail de détente qui est transmis à l'organe d'utilisation. Dès que le piston atteint son point mort de droite, un dispositif spécial ouvre la soupape d'échappement *IV* et la pression dans le cylindre tombe jusqu'à une valeur légèment supérieure à la pression atmosphérique (transformation *4-5*) si bien qu'une partie des gaz brûlés s'échappe du cylindre. Ensuite le piston se déplace de nouveau vers la gauche en chassant dans l'atmosphère le reste des gaz brûlés *.

Puis un nouveau cycle commence : aspiration du mélange combustible, compression, etc.

On voit que dans un moteur fonctionnant suivant le cycle d'Otto le piston effectue quatre courses par un cycle (on dit que le moteur est à quatre temps) : l'aspiration, la compression, la détente après la combustion du mélange gazeux et l'échappement des gaz brûlés dans l'atmosphère.

Il est commode de faire l'analyse thermodynamique du cycle d'Otto en profitant d'un cycle idéalisé correspondant au diagramme dynamique que nous venons de décrire. Un tel cycle est représenté sur le diagramme *p-v* de la fig. 10-2, construit pour l'unité de masse du fluide moteur.

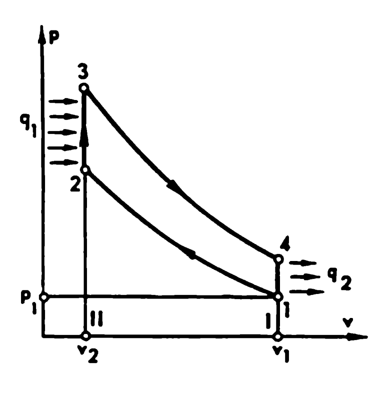


Fig. 10-2.

Le cycle réel d'un moteur à combustion interne est ouvert puisqu'à la fin du cycle le fluide moteur aspiré de l'extérieur est expulsé dans l'atmosphère de sorte que chaque cycle est décrit par une nouvelle portion de fluide moteur. Etant donné que dans le mélange (air + combustible) introduit dans le cylindre la part de combustible est relativement petite par rapport à celle de l'air, on peut admettre, pour la commodité de l'analyse, que le cycle du moteur à combustion interne est un cycle fermé et que le fluide moteur est de l'air se trouvant en quantité constante, alors que la chaleur q_1 est fournie au fluide moteur par une source chaude extérieure à travers les

* L'examen du diagramme dynamique montre que la pression qui règne dans le cylindre est, pendant l'aspiration, légèrement inférieure et, au cours de l'échappement, légèrement supérieure à la pression atmosphérique par suits de la résistance (traînée) aérodynamique des deux soupapes et des tubulures d'admission et d'échappement.

parois du cylindre au cours de la transformation isochore *2-3* et respectivement le fluide moteur cède la chaleur q_2 à la source froide pendant la transformation isochore *4-1*. Au point de vue de l'analyse thermodynamique, un tel cycle fermé ne diffère d'un cycle d'Otto ouvert.

Comme la compression (*1-2*) et la détente (*3-4*) se produisent au cours de ce cycle pendant des intervalles de temps très courts interdisant tout échange de chaleur tant soit peu appréciable avec le milieu extérieur, on peut considérer avec une bonne approximation que ces transformations sont adiabatiques.

Ainsi, un cycle fermé idéalisé, équivalent thermodynamiquement à un cycle d'Otto, se compose de deux adiabatiques (l'adiabatique de compression *1-2* et l'adiabatique de détente *3-4*) et de deux isochores (l'isochore *2-3* d'apport de chaleur et l'isochore *4-1* d'enlèvement de chaleur au fluide moteur). Le travail produit par le moteur au cours d'un cycle est représenté par l'aire *2-3-4-1-2*.

Déterminons maintenant la valeur du rendement thermique d'un cycle d'Otto.

La quantité de chaleur q_1 fournie au fluide moteur dans la transformation isochore *2-3* est donnée par l'équation (7-6):

$$q_1 = c_v (T_3 - T_2), \tag{10-1}$$

où T_2 et T_3 sont les températures du fluide moteur respectivement avant et après l'apport de chaleur et c_v la chaleur spécifique moyenne à volume constant du fluide moteur dans l'intervalle de température considéré (si le fluide moteur est assimilé à un gaz parfait ayant une chaleur spécifique constante, alors c_v est la chaleur spécifique constante d'un tel gaz).

La quantité de chaleur q_2 cédée par le fluide moteur dans la transformation isochore *4-1* est:

$$q_2 = c_v (T_4 - T_1), \tag{10-2}$$

où T_4 et T_1 sont les températures du fluide moteur respectivement avant et après l'échange de chaleur.

Il en résulte que d'après sa définition générale

$$\eta_{th} = 1 - \frac{q_2}{q_1},$$

le rendement thermique du cycle d'Otto peut être exprimé par l'équation

$$\eta_{th} = 1 - \frac{c_v (T_4 - T_1)}{c_v (T_3 - T_2)}. \tag{10-3}$$

Dans l'hypothèse où c_v = const, cette équation peut être mise sous la forme

$$\eta_{th} = 1 - \frac{\frac{T_4}{T_1} - 1}{\frac{T_3}{T_2} - 1} \frac{T_1}{T_2}. \tag{10-4}$$

Pour un gaz parfait dans une transformation adiabatique le rapport T_1/T_2 est donné par la relation (7-60a)

$$\frac{T_1}{T_2}=\left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{k-1}.$$

Désignons par ε le rapport des volumes spécifiques du fluide moteur avant et après la compression

$$\varepsilon=\frac{v_1}{v_2}. \qquad (10\text{-}5)$$

Le rapport ε s'appelle *rapport de compression* ou *taux de compression*.

En tenant compte de (10-5), on peut écrire l'équation (7-60a) sous la forme:

$$\frac{T_1}{T_2}=\frac{1}{\varepsilon^{k-1}}. \qquad (10\text{-}6)$$

Pour les adiabatiques *1-2* et *3-4* on peut écrire les équations de Poisson:

$$p_1v_1^k=p_2v_2^k \qquad (10\text{-}7)$$

et

$$p_4v_4^k=p_3v_3^k. \qquad (10\text{-}8)$$

En divisant membre à membre l'équation (10-8) par (10-7) et puisque $v_2 = v_3$ et $v_4 = v_1$, on obtient:

$$\frac{p_4}{p_1}=\frac{p_3}{p_2} \qquad (10\text{-}9)$$

ou

$$\frac{T_4}{T_1}=\frac{T_3}{T_2}. \qquad (10\text{-}10)$$

En tenant compte de (10-10) et (10-6), on peut mettre l'équation (10-4) qui exprime le rendement thermique du cycle d'Otto sous la forme:

$$\eta_{th}=1-\frac{1}{\varepsilon^{k-1}}. \qquad (10\text{-}11)$$

Les variations de η_{th} du cycle d'Otto en fonction de ε, pour $k = 1{,}35$, sont représentées par la courbe de la fig. 10-3.

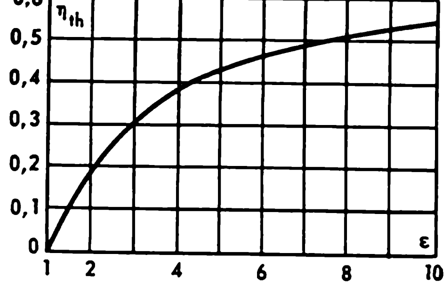


Fig. 10-3.

En vertu de l'équation (10-11), le rendement thermique du cycle d'Otto ne dépend que du taux de compression du fluide moteur dans la transformation adiabatique *1-2* et ce rende-

ment thermique est d'autant plus grand que le taux de compression ε est plus élevé.

La conclusion que nous venons d'établir, savoir qu'une compression préalable du fluide moteur permet d'améliorer le rendement thermique du moteur, est très importante, et nous verrons plus loin qu'elle est valable pour tous les moteurs à combustion interne.

S'agissant des cycles des moteurs à combustion interne, il convient de signaler le moteur construit en 1857 par l'inventeur français E. Lenoir. Ce moteur utilisait la combustion du gaz d'éclairage à la pression atmosphérique de sorte que son rendement thermique était assez médiocre (3 à 4 %).

La conclusion que la compression préalable de l'air permettra d'augmenter fortement le rendement thermique du moteur a marqué un grand pas en avant dans le développement de la théorie des moteurs à combustion interne. Il est intéressant de noter que l'idée d'une compression préalable de l'air, avant son introduction dans la chambre de combustion, a été émise dès 1824 par S. Carnot. Le premier schéma d'un moteur à compression de l'air et à combustion à volume constant a été proposé en 1862 par A. Beau de Rochas. Ensuite, Otto a construit un moteur fonctionnant suivant ce cycle.

Ainsi, pour améliorer le rendement thermique η_{th} il est avantageux d'élever autant que possible le taux de compression. Cependant, en pratique, on n'arrive pas à obtenir des valeurs de ε très élevées, qui entraîneraient une augmentation considérable de la température et de la pression, car à partir d'une valeur déterminée de ε il se produit un auto-allumage du mélange combustible avant que le piston ait atteint sa position extrême gauche et, en règle générale, ce phénomène s'accompagne de détonations qui détruisent les organes du moteur. C'est pourquoi dans les moteurs à carburateurs ordinaires le taux de compression ne dépasse pas 7 à 12. La valeur du taux de compression dépend de la qualité du carburant: elle est d'autant plus élevée que les propriétés antidétonantes du carburant, caractérisées par l'indice d'octane, sont meilleures.

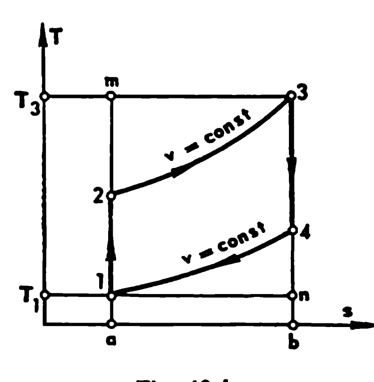


Fig. 10-4.

Dans le diagramme T-s (voir fig. 10-4), la chaleur q_1 fournie au fluide moteur dans le cycle d'Otto est représentée par l'aire *a-2-3-b-a*, la chaleur q_2 cédée par le fluide moteur par l'aire *a-1-4-b-a* et le travail du cycle par l'aire *1-2-3-4-1* *.

---

* Pour un gaz parfait, deux isochores quelconques de même que deux isobares quelconques sont équidistantes sur le diagramme T-s; en effet, puisque la pente de l'isochore est donnée, dans le diagramme T-s, par $(\partial T/\partial s)_v = T/c_v$, $c_v \neq f(v)$, toutes les isochores d'un gaz parfait ont, pour une température donnée, la même pente (il en est de même pour les isobares).

Les moteurs à carburateur fonctionnant suivant le cycle d'Otto sont largement répandus: ils équipent les voitures de tourisme et autres véhicules utilitaires, les avions (moteurs à piston).

On peut accroître le taux de compression ε dans le cycle si l'on comprime non pas le mélange combustible mais l'air pur et qu'on introduise le combustible dans le cylindre à la fin de la compression. C'est justement sur ce principe qu'est fondé le *cycle de Diesel* (du nom de l'ingénieur allemand R. Diesel qui a construit en 1897 un moteur fonctionnant suivant ce cycle). Le schéma du moteur de Diesel et son diagramme dynamique sont représentés sur la fig. 10-5.

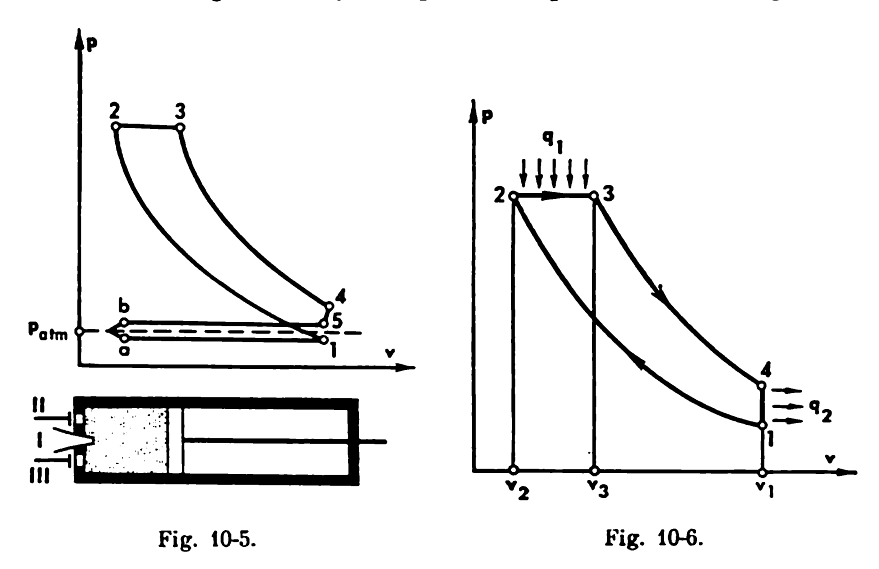


Fig. 10-5. Fig. 10-6.

Au cours de la transformation *a-1*, l'air atmosphérique pur est aspiré dans le cylindre du moteur, pendant la transformation *1-2* cet air subit une compression adiabatique jusqu'à la pression p_2 (le taux de compression dans les moteurs Diesel s'élève généralement jusqu'à $\varepsilon = 15$ ou 16). Après cela, l'air comprimé commence à se détendre et, en même temps, le liquide combustible (kérosène, huile solaire) est introduit dans le cylindre par un injecteur spécial. Grâce à la haute température de l'air comprimé, les gouttelettes de liquide s'enflamment et la combustion se fait à pression constante du fait que le gaz se détend de v_2 à v_3 pour $n =$ const. Pour cette raison, le cycle de Diesel est appelé cycle à combustion à pression constante.

Quand l'arrivée du liquide combustible dans le cylindre du moteur est coupée (point *3*), la détente ultérieure du fluide moteur s'effectue suivant l'adiabatique *3-4*. A l'état correspondant au point *4*, la soupape d'échappement du cylindre s'ouvre, la pression dans le cylindre tombe jusqu'à la pression atmosphérique (suivant l'isochore *4-5*) et les gaz brûlés sont chassés dans l'atmosphère (droi-

te *5-b*). On voit donc que le cycle de Diesel est un cycle à quatre temps.

Pour rendre plus commode son analyse, remplaçons le cycle de Diesel que nous venons de considérer par un cycle fermé idéalisé décrit par l'air pur et thermodynamiquement équivalent au cycle réel ouvert. Dans le diagramme *p-v*, ce cycle théorique a la forme indiquée par la fig. 10-6. On voit sur ce diagramme que le cycle de Diesel idéalisé se compose de deux adiabatiques (une adiabatique de compression *1-2* et une adiabatique de détente *3-4*), d'une isobare *2-3* suivant laquelle la chaleur q_1 est fournie au fluide moteur par la source chaude et d'une isochore *4-1* suivant laquelle la chaleur q_2 est cédée à la source froide.

Calculons le rendement thermique de ce cycle (en supposant comme précédemment que l'air qui joue le rôle de fluide moteur dans ce cycle est un gaz parfait à chaleur spécifique constante .

Introduisons encore une notion, celle de *taux de détente préalable* que l'on définira par le rapport:

$$\rho=\frac{v_3}{v_2}. \tag{10-12}$$

De l'expression générale du rendement thermique d'un cycle quelconque

$$\eta_{th}=1-\frac{q_2}{q_1},$$

et compte tenu du fait que dans la transformation isochore *4-1* [voir (10-2)]

$$q_2=c_v(T_4-T_1),$$

et dans la transformation isobare *2-3*

$$q_1=c_p(T_3-T_2), \tag{10-13}$$

on obtient

$$\eta_{th}=1-\frac{c_v(T_4-T_1)}{c_p(T_3-T_2)}, \tag{10-14}$$

ou, en utilisant la relation (7-55),

$$\eta_{th}=1-\frac{1}{k}\frac{\frac{T_4}{T_1}-1}{\frac{T_3}{T_2}-1}\frac{T_1}{T_2}. \tag{10-15}$$

Pour une transformation isobare d'un gaz parfait on a:

$$\frac{T_3}{T_2}=\frac{v_3}{v_2}=\rho. \tag{10-16}$$

Les équations des transformations adiabatiques *1-2* et *3-4* donnent

$$p_1v_1^k=p_2v_2^k$$

et

$$p_4v_4^k=p_3v_3^k.$$

En divisant membre à membre l'équation (10-8) par (10-7) et puisque $v_4 = v_1$ et $p_2 = p_3$, on obtient

$$\frac{p_4}{p_1} = \left(\frac{v_3}{v_2}\right)^k. \tag{10-17}$$

En remplaçant dans cette relation p_1 et p_4 suivant l'isochore $v_4 = v_1$ par leurs valeurs tirées de l'équation de Clapeyron, il vient, compte tenu de (10-12):

$$\frac{T_4}{T_1} = \rho^k. \tag{10-18}$$

En portant dans (10-15) les valeurs de T_3/T_2 et T_4/T_1 déduites de (10-16) et (10-18), on obtient finalement pour le rendement thermique du cycle de Diesel l'expression suivante:

$$\eta_{th} = 1 - \frac{1}{k} \frac{\rho^k - 1}{\rho - 1} \frac{1}{\varepsilon^{k-1}}. \tag{10-19}$$

Cette relation montre que le rendement thermique du cycle de Diesel est d'autant plus grand que le rapport de compression ε est plus élevé (de même que dans le cycle d'Otto) et que la valeur de ρ est plus faible.

Les variations de η_{th} du cycle de Diesel en fonction de ε, pour différentes valeurs de ρ, pour $k = 1,35$, sont représentées par les courbes de la fig. 10-7.

Dans le diagramme *T-s* le cycle de Diesel a la forme indiquée sur la fig. 10-8. La quantité de chaleur q_1 y est représentée par l'aire

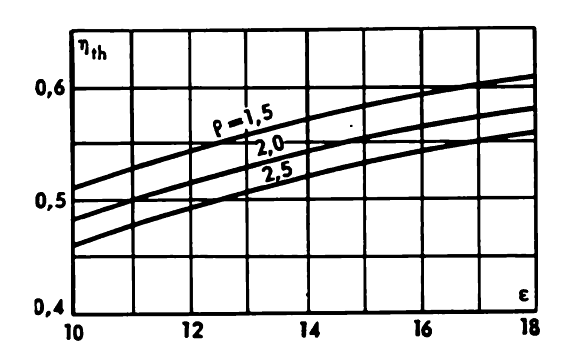


Fig. 10-7.

a-2-3-b-a, la quantité q_2 par l'aire *a-1-4-b-a* et le travail du cycle l_{cy} par l'aire *1-2-3-4-1*.

Comparons les rendements thermiques du cycle d'Otto et du cycle de Diesel. Cette comparaison peut se faire si l'on prend pour les deux cycles soit la même valeur du rapport de compression ε, soit la même valeur de la température maximale (T_3) du fluide

moteur dans le cycle, en supposant évidemment que les paramètres de départ (p_1, v_1, T_1) du fluide moteur sont aussi les mêmes pour les deux cycles.

Dans le cas où les taux de compression sont les mêmes pour les deux cycles, la comparaison des relations (10-11) et (10-21) montre clairement que le rendement thermique du cycle d'Otto est plus élevé que celui du cycle de Diesel. Cependant, la comparaison des rendements thermiques de ces cycles dans l'hypothèse où leurs taux de compression seraient identiques ne semble pas être bien fondée car, comme nous l'avons vu plus haut, l'avantage du cycle de Diesel sur celui d'Otto réside justement dans le fait que le premier permet des taux de compression plus élevés.

La comparaison des valeurs de η_{th} des cycles d'Otto et de Diesel, sous réserve que les cycles aient la même température maximale (T_3), montre que le rendement thermique du cycle de Diesel est plus élevé que celui du cycle d'Otto. On le voit par exemple sur le diagramme T-s de la fig. 10-8 ; en effet, puisque $c_p > c_v$, c'est-à-dire que $T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p > T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v$, la pente de l'isochore est plus grande que celle de l'isobare (l'isochore du cycle d'Otto est représentée en traitillés sur la fig. 10-8 et, par conséquent, le coefficient de remplissage est plus grand dans le cycle de Diesel que dans celui d'Otto. Si l'on compare les deux cycles en supposant que leur travail $l_{cy} = q_1 - q_2$ est le même et la pression maximale, il n'est pas difficile de constater que dans le cycle d'Otto la chaleur q_2 est plus grande et le rendement thermique moins élevé que dans le cycle de Diesel. Cette dernière comparaison est la plus fondée : elle permet de conclure que le cycle de Diesel est plus économique que le cycle d'Otto.

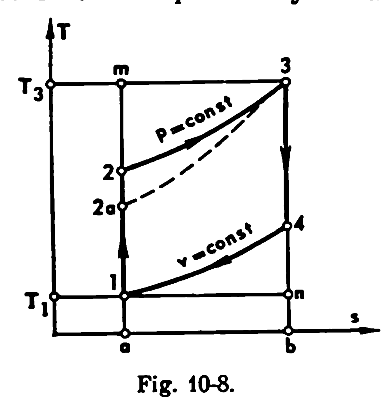


Fig. 10-8.

A signaler également que le moteur Diesel se passe de la carburation, ce qui lui permet de fonctionner avec des combustibles de basse qualité.

Le défaut du moteur Diesel par rapport au moteur d'Otto est la dépense de travail que nécessite l'entraînement du dispositif assurant la pulvérisation du combustible, et une vitesse de rotation relativement basse due à une combustion plus lente du liquide combustible.

Le *cycle à combustion mixte* ou cycle de Trinckler * (parfois on l'appelle aussi cycle de Sabathé) est une combinaison des cycles d'Otto et de Diesel. Les moteurs fonctionnant suivant ce cycle

* Du nom de l'ingénieur russe G. Trinckler qui a proposé ce cycle en 1904.

(fig. 10-9) comportent une chambre dite chambre de précombustion qui communique avec le cylindre de travail par une canalisaton étroite. La fig. 10-10 représente ce cycle dans le diagramme *p-v*. Dans le cylindre de travail l'air subit une compression adiabatique grâce à l'inertie du volant emmanché sur l'arbre du moteur. La température que l'air atteint au cours de cette compression est suffisante pour provoquer l'auto-allumage du liquide combustible introduit dans la chambre de précombustion (transformation *1-2*). La forme et l'emplacement de cette dernière assurent le meilleur mélange du combustible avec l'air, ce qui favorise une combustion rapide d'une portion de combustible dans le volume restreint de la chambre de combustion préalable (transformation *2-5*).

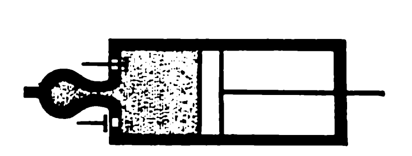


Fig. 10-9.

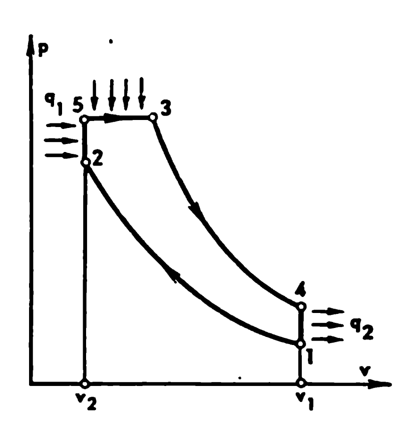


Fig. 10-10.

Une fois la pression dans la chambre de combustion préalable augmentée, le mélange de combustible non brûlé, d'air et de gaz résultant de la combustion est envoyé dans le cylindre de travail où s'achève la combustion, ce qui provoque le déplacement du piston de gauche à droite sous une pression à peu près constante (transformation *5-3*). Après la combustion complète la détente des produits de combustion (temps moteur) se fait adiabatiquement (transformation *3-4*), après quoi les gaz brûlés sont expulsés du cylindre (transformation *4-1*).

Ainsi, dans le cycle à combustion mixte, la chaleur q_1 est fournie tout d'abord suivant une isochore (la chaleur q_1') et ensuite suivant une isobare (la chaleur q_1'').

A la différence du moteur Diesel, le moteur à combustion mixte n'exige pas de compresseur de haute pression pour la pulvérisation du liquide combustible. Le combustible liquide introduit dans la chambre de précombustion sous une pression relativement basse, est pulvérisé au moyen d'un jet d'air comprimé, provenant du cylindre principal. En même temps, le cycle à combustion mixte conserve une partie des avantages que le cycle de Diesel offre sur le cycle d'Otto, puisque la phase de combustion se fait à pression constante.

Déterminons le rendement thermique du cycle à combustion mixte.

Dans la relation générale

$$\eta_{th} = 1 - \frac{q_2}{q_1}$$

la quantité de chaleur q_2 (cédée suivant l'isochore *4-1*) est toujours donnée par la relation (10-2):

$$q_2 = c_v (T_4 - T_1),$$

alors que la valeur de q_1 est égale à la somme de la chaleur (q_1') fournie dans la transformation isochore *2-5* et de la chaleur (q_1'') transmise dans la transformation isobare *5-3*):

$$q_1 = q_1' + q_1''. \qquad (10\text{-}20)$$

Il est évident que

$$q_1' = c_v (T_5 - T_2) \qquad (10\text{-}21)$$

et

$$q_1'' = c_p (T_3 - T_5). \qquad (10\text{-}22)$$

On en déduit pour le rendement thermique du cycle à combustion mixte l'expression suivante

$$\eta_{th} = 1 - \frac{c_v (T_4 - T_1)}{c_v (T_5 - T_2) + c_p (T_3 - T_5)} \qquad (10\text{-}23)$$

ou encore

$$\eta_{th} = 1 - \frac{\frac{T_4}{T_1} - 1}{\left(\frac{T_5}{T_2} - 1\right) + k \frac{T_5}{T_2}\left(\frac{T_3}{T_5} - 1\right)} \frac{T_1}{T_2}. \qquad (10\text{-}24)$$

Pour l'isochore *4-1* l'équation de Clapeyron donne:

$$\frac{T_4}{T_1} = \frac{p_4}{p_1}. \qquad (10\text{-}25)$$

Les équations des adiabatiques *1-2* et *3-4* peuvent s'écrire sous la forme:

$$p_1 v_1^k = p_2 v_2^k$$

et

$$p_4 v_4^k = p_3 v_3^k.$$

En divisant, membre à membre, la relation (10-8) par (10-7) et en tenant compte du fait que $v_1 = v_2$, on obtient:

$$\frac{p_4}{p_1} = \frac{p_3}{p_2}\left(\frac{v_3}{v_2}\right)^k. \qquad (10\text{-}26)$$

Puisque $p_3 = p_5$ (l'isobare *5-3*) et $v_2 = v_5$ (l'isochore *2-5*), cette relation peut être mise sous la forme:

$$\frac{p_4}{p_1} = \lambda \rho^k, \qquad (10\text{-}27)$$

où $\lambda = p_5/p_2$ est le taux de compression pendant la combustion isochore et $\rho = v_3/v_5$ le taux de détente préalable au cours de la combustion isobare. En tenant compte de cette relation, on déduit de (10-26):

$$\frac{T_4}{T_1} = \lambda\rho^k. \qquad (10\text{-}28)$$

Pour l'isochore *2-5* on a:

$$\frac{T_5}{T_2} = \frac{p_5}{p_2} = \lambda, \qquad (10\text{-}29)$$

et pour l'isobare *5-3*

$$\frac{v_3}{v_5} = \frac{T_3}{T_5} = \rho. \qquad (10\text{-}30)$$

Enfin, d'après (10-6), on a

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{1}{\varepsilon^{k-1}}.$$

En tenant compte des relations (10-28) à (10-30) et de (10-6) on déduit de (10-24):

$$\eta_{th} = 1 - \frac{\lambda\rho^k - 1}{(\lambda - 1) + k\lambda(\rho - 1)} \frac{1}{\varepsilon^{k-1}}. \qquad (10\text{-}31)$$

Pour $\rho = 1$ (ce qui correspond à un cycle sans transformation isobare), l'équation (10-31) se transforme en l'équation (10-11) donnant le rendement thermique du cycle d'Otto, et pour $\lambda = 1$ (cycle sans transformation isochore), l'équation (10-31) se ramène à (10-19), expression du rendement thermique du cycle de Diesel.

La comparaison de η_{th} du cycle à combustion mixte avec les η_{th} des cycles d'Otto et de Diesel montre que pour les mêmes valeurs du taux de compression ε

$$\eta_{th}^{\text{Diesel}} < \eta_{th}^{\text{comb. mixte}} < \eta_{th}^{\text{Otto}}, \qquad (10\text{-}32)$$

et pour les mêmes valeurs de la température maximale (T_3) du cycle:

$$\eta_{th}^{\text{Diesel}} > \eta_{th}^{\text{comb. mixte}} > \eta_{th}^{\text{Otto}}. \qquad (10\text{-}33)$$

Ces inégalités sont bien illustrées par le diagramme *T-s* (fig. 10-11); notamment, la relation (10-33) découle du fait que pour tous les trois cycles la chaleur q_2 a la même valeur exprimée par l'aire *a-1-4-b-a* pour la valeur maximale du travail du cycle dans le cycle de Diesel (aire *1-2b-3-4-1*), la valeur moyenne du travail du cycle dans le cycle à combustion mixte (aire *1-2-5-3-4-1*) et la valeur minimale du travail du cycle dans le cycle d'Otto (aire *1-2a-3-4-1*).

Signalons, en passant, que pendant les temps d'aspiration et d'échappement des gaz brûlés, qui ont lieu à une pression voisine de la pression atmosphérique, un moteur à quatre temps remplit

un travail qui ne lui est pas propre. Aussi, les moteurs à piston rapides modernes et notamment, les moteurs de motocyclettes fonctionnent-ils selon un cycle à deux temps, l'aspiration du combustible et l'échappement des gaz brûlés étant assurés à travers des fenêtres spéciales qui remplacent les soupapes d'admission et d'échappement et ne se ferment pas pendant les courses du piston. Les moteurs à deux temps peuvent fonctionner selon les mêmes cycles que ceux des moteurs à quatre temps.

Les résultats que nous avons obtenus dans le présent paragraphe, en analysant l'efficacité des cycles utilisés dans les moteurs à combustion interne, ne sont valables que pour des cycles idéalisés (théoriques) parce que cette analyse ne tient pas compte de l'irréversibilité et de certains autres facteurs. Dans les cycles réels, le fluide moteur (dans les deux premiers temps c'est l'air pur dans les cycles Diesel et à combustion mixte et le mélange combustible dans le cycle d'Otto, dans les temps suivants c'est l'air et les gaz de combustion) diffère par ses propriétés d'un gaz parfait à chaleur spécifique constante. Le frottement étant inévitable, la compression adiabatique et la détente adiabatique ne se font pas suivant une ligne isentropique mais entraînent un accroissement d'entropie; le refroidissement forcé des parois du cylindre ne fait qu'accroître l'écart entre ces transformations et la transformation isentropique. La combustion se fait pendant des intervalles de temps bien courts mais finis, de sorte que le piston subit un léger déplacement pendant la combustion et cette dernière n'est donc pas rigoureusement isochore; les divers mécanismes provoquent des pertes mécaniques, etc.

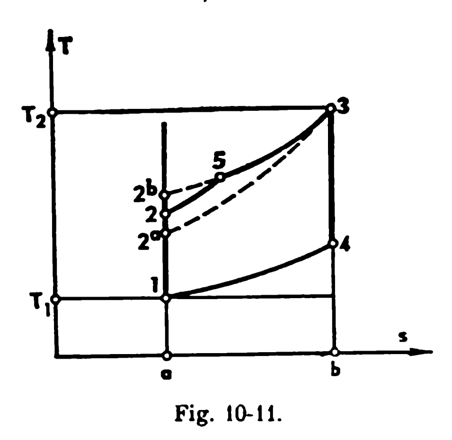


Fig. 10-11.

Ce qui vient d'être dit concerne aussi le temps d'échappement qui commence après l'ouverture de la soupape d'échappement.

Aussi, pour passer des cycles thermodynamiques idéalisés, que nous avons étudiés plus haut, aux cycles réels est-il nécessaire de faire intervenir le rendement interne relatif du moteur, dont la valeur est déterminée expérimentalement lors des essais du moteur.

10-2. Cycles des installations de turbines à gaz

L'un des inconvénients majeurs des moteurs à combustion interne à piston est l'emploi obligatoire d'un système bielle-manivelle et d'un volant ainsi que leur fonctionnement discontinu inévitable, ce qui rend impossible la concentration d'une grande puissance

dans un seul groupe; tout cela restreint le domaine d'emploi des moteurs à piston.

Cet inconvénient est supprimé dans le moteur à combustion interne d'un autre type qu'est la turbine à gaz. Celle-ci est en effet caractérisée par un rendement thermique élevé et présente en même temps tous les avantages d'un moteur rotatif, c'est-à-dire permet de réaliser de grandes puissances sous un faible encombrement: c'est dire les perspectives qu'offre ce moteur. L'emploi limité des turbines à gaz dans de grandes installations énergétiques de haute efficacité s'explique actuellement surtout par le fait que la résistance insuffisante à la chaleur des matériaux de construction modernes ne permet le fonctionnement stable des turbines à gaz que dans le domaine de températures de beaucoup inférieures à celles des moteurs à combustion interne à piston, ce qui a pour effet une réduction du rendement thermique. Les progrès dans la création de nouveaux matériaux résistants et réfractaires permettront à la turbine à gaz de fonctionner dans une zone de températures plus élevées.

De nos jours, les turbines à gaz sont utilisées dans l'aviation, la marine, la traction ferroviaire et progressivement dans les centrales.

On distingue deux principaux types de turbines à gaz:

a) les turbines à gaz à combustion pour p = const;

b) les turbines à gaz à combustion pour V = const.

On voit donc que les turbines à gaz sont classées, comme les moteurs à piston, d'après le mode de combustion du combustible.

Le schéma de principe d'*une installation de turbine à gaz à combustion sous une pression constante* est représenté sur la fig. 10-12. La turbine à gaz *1*, le compresseur *2*, la pompe de combustible *3* et l'appareil récepteur d'énergie *4* (sur la fig. 10-12, le récepteur est une génératrice de courant alternatif triphasé) sont accouplés sur le même arbre. Le compresseur aspire de l'air atmosphérique, le comprime jusqu'à la pression requise et l'envoie dans la chambre de combustion *5*. En même temps, la pompe *3* refoule dans la chambre de combustion, depuis le réservoir *9*, le combustible qui peut être soit liquide, soit gazeux. Dans le dernier cas, la pompe est remplacée par un compresseur à gaz.

Le combustible brûle dans la chambre de combustion sous $p =$ = const. Après la détente dans les tuyères *6* de la turbine à gaz, les produits de la combustion arrivent dans l'aubage *7* où ils produisent du travail pour être ensuite chassés dans l'atmosphère à travers la tubulure d'échappement *8*. La pression des gaz d'échappement est légèrement supérieure à la pression atmosphérique.

Le cycle idéalisé de l'installation considérée a dans le diagramme p-v la forme indiquée sur la fig. 10-13.

Le principe d'établissement de ce cycle idéalisé est le même que celui utilisé précédemment pour les moteurs à piston: on suppose que le cycle est fermé, c'est-à-dire que la quantité de fluide moteur dans le cycle reste invariable; l'échappement des gaz brûlés dans

l'atmosphère est remplacé par le transfert isobare de la chaleur sur la source froide ; on suppose que la chaleur q_1 est fournie au fluide moteur de l'extérieur à travers les parois de l'installation ; on suppose aussi que le fluide moteur dans la turbine est un gaz de composition invariable, l'air pur par exemple.

Dans le diagramme *p-v* de la fig. 10-13 la transformation *1-2* représente la compression du gaz dans le compresseur (comme nous l'avons vu au § 7-9, la compression du gaz dans le compresseur peut être adiabatique, isotherme ou polytropique). Suivant l'isobare *2-3*

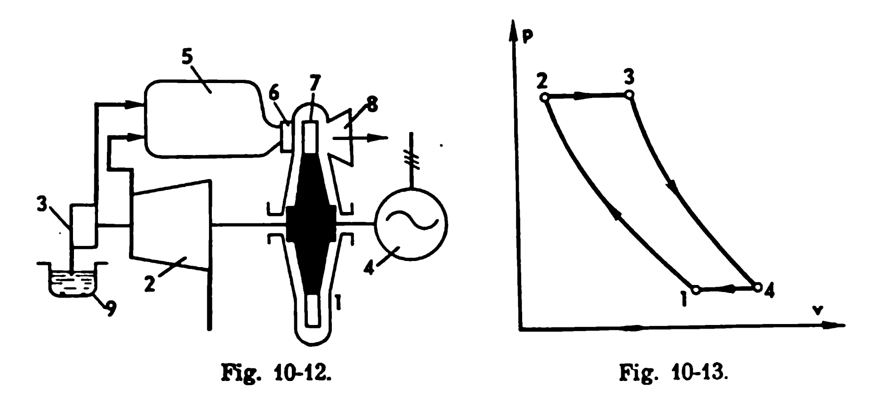


Fig. 10-12. Fig. 10-13.

le fluide moteur reçoit de la chaleur (cette transformation correspond à la combustion du combustible dans la chambre de combustion). Ensuite, le fluide moteur (dans le cycle réel ce sont l'air et les gaz de combustion) se détend adiabatiquement dans les tuyères et fournit du travail à la roue de la turbine (transformation *3-4*). La transformation isobare *4-1* correspond à l'évacuation dans l'atmosphère des gaz d'échappement de la turbine *.

Déterminons le rendement thermique du cycle d'une installation de turbine à gaz à combustion pour p = const, qu'on appelle parfois cycle de Brighton. Supposons comme précédemment que le fluide moteur s'écoulant à travers la turbine est un gaz parfait ayant une chaleur spécifique constante.

* On pourrait se demander pourquoi en étudiant les moteurs à piston nous avons admis que l'échappement des gaz se faisait suivant une isochore alors que pour une installation de turbine à gaz l'échappement est supposé isobare? La raison en est que le moteur à piston est une machine à fonctionnement périodique (i.e. les paramètres de son fluide moteur en un point donné du cylindre varient avec le temps), tandis que la turbine est caractérisée par la continuité de son fonctionnement (les paramètres de son fluide moteur pour un régime stationnaire sont constants). Il en résulte que la pression des gaz d'échappement à la sortie de la turbine reste toujours constante (p = const) et à un niveau voisin de la pression atmosphérique alors que dans le moteur à piston la pression dans le cylindre tombe, après l'ouverture de la soupape d'échappement, jusqu'à la pression atmosphérique d'une manière pratiquement instantanée et pendant ce temps le déplacement du piston est très petit (v = const).

La valeur de η_{th} de l'installation considérée sera différente suivant que le gaz subit dans le compresseur une compression isotherme, adiabatique ou polytropique.

Envisageons tout d'abord *le cycle d'une installation de turbine à gaz à combustion pour* p = const *et une compression isotherme de l'air* dans le compresseur *. Le diagramme T-s du cycle d'une telle installation est représenté sur la fig. 10-14.

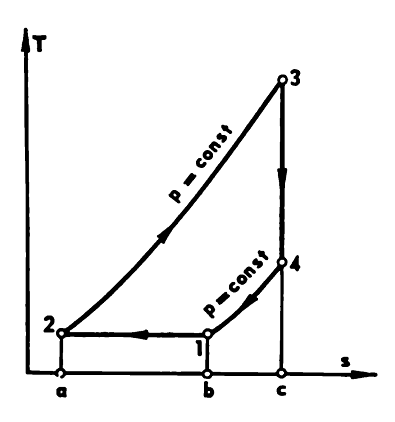


Fig. 10-14.

Dans ce cycle, le fluide moteur cédera de la chaleur à la source froide aussi bien dans la transformation isobare *4-1* (l'aire *b-1-4-c-b* de la fig. 10-14) qu'au cours de la compression isotherme *1-2* (l'aire *a-2-1-b-a*); la quantité de chaleur cédée dans la transformation isobare *4-1* sera:

$$q'_2 = c_p (T_4 - T_1), \qquad (10\text{-}34)$$

et dans la transformation isotherme *1-2*:

$$q''_2 = RT_1 \ln \frac{p_2}{p_1}, \qquad (10\text{-}35)$$

en vertu de l'équation (7-22a); et la chaleur totale cédée à la source froide:

$$q_2 = c_p (T_4 - T_1) + RT_1 \ln \frac{p_2}{p_1}. \qquad (10\text{-}36)$$

La quantité de chaleur fournie au fluide moteur au cours de la transformation isobare *2-3* sera:

$$q_1 = c_p (T_3 - T_2). \qquad (10\text{-}37)$$

En portant q_1 et q_2 dans l'expression générale du rendement thermique

$$\eta_{th} = 1 - \frac{q_2}{q_1},$$

on obtient

$$\eta_{th} = 1 - \frac{c_p (T_4 - T_1) + RT_1 \ln \frac{p_2}{p_1}}{c_p (T_3 - T_2)}. \qquad (10\text{-}38)$$

---

* Au par. 7-9 on a montré que le seul procédé permettant de maintenir à un niveau constant la température du gaz après et avant la compression est la compression à plusieurs étages avec réfrigération intermédiaire du gaz au cours de la compression obtenue dans les réfrigérateurs-échangeurs spéciaux.

En divisant par c_pT_1 le numérateur et le dénominateur du second membre de cette équation et en tenant compte du fait que $T_1 = T_2$ et que pour un gaz parfait

$$\frac{R}{c_p}=\frac{c_p-c_v}{c_p}=\frac{k-1}{k},$$

on obtient finalement

$$\eta_{th}=1-\frac{\left(\frac{T_4}{T_2}-1\right)+\frac{k-1}{k}\ln\frac{p_2}{p_1}}{\frac{T_3}{T_2}-1}. \qquad (10\text{-}39)$$

Plus loin nous employerons la notation introduite dans le paragraphe précédent pour le taux de détente préalable :

$$\rho=\frac{v_3}{v_2}.$$

Le rapport de la pression en fin de compression à la pression au début de la compression sera désigné par

$$\beta=\frac{p_2}{p_1}. \qquad (10\text{-}40)$$

Ce rapport est appelé taux d'élévation de la pression au cours de la compression. Il est évident que dans la transformation isobare *2-3*

$$\frac{T_3}{T_2}=\frac{v_3}{v_2}=\rho, \qquad (10\text{-}41)$$

et dans la transformation adiabatique *3-4* :

$$\frac{T_4}{T_3}=\left(\frac{p_4}{p_3}\right)^{\frac{k-1}{k}} \qquad (10\text{-}42)$$

ou, ce qui revient au même (puisque $p_3 = p_2$ et $p_4 = p_1$),

$$\frac{T_4}{T_3}=\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{k-1}{k}}=\frac{1}{\beta^{\frac{k-1}{k}}}. \qquad (10\text{-}43)$$

En portant (10-41) et (10-43) dans (10-39) et puisque

$$\frac{T_4}{T_2}=\frac{T_4}{T_3}\frac{T_3}{T_2},$$

nous obtenons pour le rendement thermique du cycle de l'installation de turbine à gaz à combustion pour p = const (et à compression isotherme de l'air) l'expression suivante :

$$\eta_{th}=1-\frac{\beta^{\frac{k-1}{k}}\left[\frac{k-1}{k}\ln\beta-1\right]+\rho}{\beta^{\frac{k-1}{k}}(\rho-1)}. \qquad (10\text{-}44)$$

Les graphes de la fig. 10-15 représentent les variations de η_{th} en fonction de ρ, pour différentes valeurs de β ($k = 1{,}35$), conformément à l'équation (10-44).

L'équation (10-44) permet de trouver la valeur maximale de η_{th} pour chaque valeur du taux de détente préalable ρ. A cet effet,

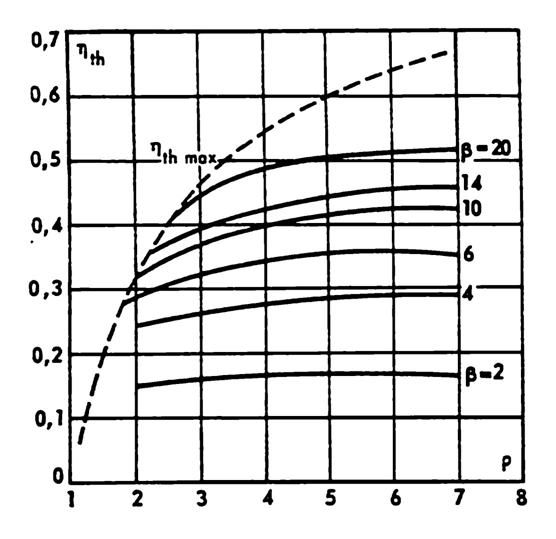


Fig. 10-15.

calculons la dérivée première de η_{th} par rapport au taux d'élévation de la pression β pour $\rho = \text{const}$. Tous calculs faits, on obtient:

$$\left(\frac{\partial \eta_{th}}{\partial \beta}\right)_\rho = \frac{\rho}{\rho-1}\left(\frac{k-1}{k}\right)\beta^{\frac{1-2k}{k}} - \frac{1}{\rho-1}\left(\frac{k-1}{k}\right)\frac{1}{\beta}. \qquad (10\text{-}45)$$

En annulant cette expression, nous obtenons la condition du rendement thermique maximal

$$\beta = \rho^{\frac{k}{k-1}}. \qquad (10\text{-}46)$$

Il convient de remarquer que pour $\beta = \rho^{\frac{k}{k-1}}$ le cycle rappelle un « triangle ».

En portant dans (10-44) la valeur de β donnée par (10-46), nous obtenons la condition du rendement thermique maximal pour une valeur donnée de ρ:

$$\eta_{th}^{max} = 1 - \frac{\ln \rho}{\rho - 1}. \qquad (10\text{-}47)$$

La ligne de valeurs maximales de η_{th} est représentée en traitillés sur la fig. 10-15 *.

Considérons maintenant *le cycle de l'installation de turbine à gaz à combustion pour* p = const *pour le cas de la compression adiabatique*

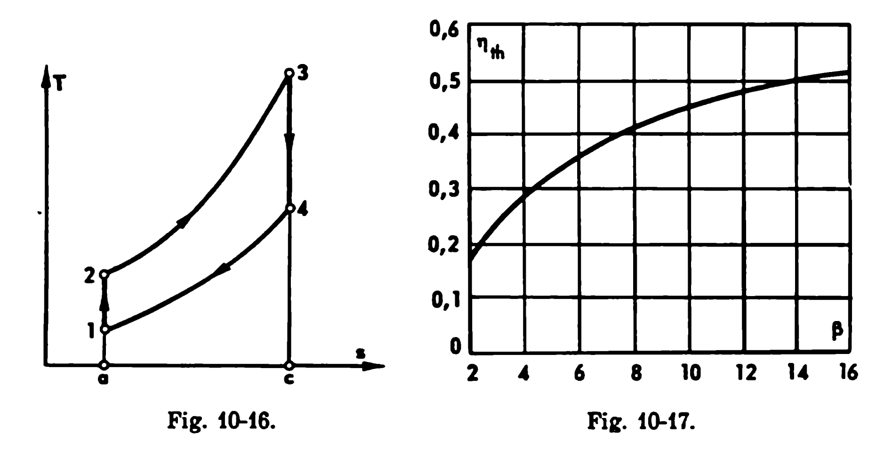


Fig. 10-16. Fig. 10-17.

de l'air. Un tel cycle a dans le diagramme *T-s* la forme indiquée sur la fig. 10-16.

Dans ce cas

et

$$\left.\begin{aligned} q_1 &= c_p (T_3 - T_2) \\ q_2 &= c_p (T_4 - T_1). \end{aligned}\right\} \qquad (10\text{-}48)$$

Il en résulte que le rendement thermique de ce cycle a pour expression :

$$\eta_{th} = 1 - \frac{c_p (T_4 - T_1)}{c_p (T_3 - T_2)} \qquad (10\text{-}49)$$

ou encore

$$\eta_{th} = 1 - \frac{\dfrac{T_4}{T_1} - 1}{\dfrac{T_3}{T_2} - 1} \, \frac{T_1}{T_2} \qquad (10\text{-}50)$$

Les rapports de températures figurant dans l'équation (10-50) s'expriment facilement par ρ et β. En effet, pour la transformation adiabatique *1-2* on a :

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{k-1}{k}}; \qquad (10\text{-}51)$$

* En examinant la fonction $\eta_{th}^{max} = f(\rho)$ représentée sur la fig. 10-15, il ne faut pas perdre de vue que pour $\rho > 3$ on obtient des valeurs trop élevées, non réalisables, pour le taux d'élévation de la pression β. Aussi, pour ces valeurs de ρ cette variation de η_{th}^{max} ne présente-t-elle qu'un intérêt limité.

d'autre part, du fait que $p_3 = p_2$ et $p_4 = p_1$ on déduit que

$$\frac{T_4}{T_3} = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{k-1}{k}}$$

Ainsi, pour le cycle considéré:

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{T_3}{T_4} \tag{10-52}$$

et

$$\eta_{th} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

ou bien

$$\eta_{th} = 1 - \frac{1}{\beta^{\frac{k-1}{k}}}. \tag{10-53}$$

La courbe de la fig. 10-17 représente les variations de η_{th} en fonction de β (pour $k = 1{,}35$).

En comparant l'efficacité des cycles de l'installation de turbine à gaz à combustion pour $p =$ const pour les cas de la compression isotherme et adiabatique, à chaleurs fournies q_1, températures supérieures T_3 et pressions maximales p_3 égales (puisque dans les deux cas la pression initiale p_1 du cycle est égale à la pression atmosphérique, la condition d'égalité des valeurs de p_3 est équivalente à celle d'égalité des valeurs de β), on constate que le rendement thermique est plus élevé dans le cycle à compression adiabatique que dans celui à compression isotherme:

$$\eta_{th}^{ad} > \eta_{th}^{isoth}. \tag{10-54}$$

Cette conclusion résulte immédiatement de l'examen du diagramme *T-s*, par exemple, sur lequel sont confondus les deux cycles considérés (fig. 10-18). D'après les conditions de comparaison adoptées, la pression pendant l'apport de chaleur (*2-3*) et la pression au cours de l'échappement (*4-1'-1*) sont identiques dans les deux cycles; il en va de même pour les valeurs de q_1 et T_3. L'examen du diagramme *T-s* montre que le travail du cycle avec compression adiabatique (aire *1-2-3-4-1*) est plus grand que celui obtenu dans le cycle avec compression isotherme (aire *2-3-4-1'-2*). Il en résulte, pour la même valeur de q_1, l'inégalité (10-54).

Il est clair que le rendement thermique de l'installation à combustion pour $p =$ const aura une valeur intermédiaire entre η_{th}^{ad} et η_{th}^{isoth} dans le cas où la compression de l'air se fait suivant une courbe polytropique dont l'exposant est $1 < n < k$.

On peut accroître le rendement thermique d'un cycle de turbine à gaz à combustion pour $p =$ const par récupération de la chaleur des gaz d'échappement.

La notion de récupération de la chaleur a été introduite au par. 3-6 à l'occasion de l'examen des cycles réversibles. Nous avons montré que la récupération de la chaleur permettait d'élever le rendement thermique du cycle parce que le coefficient de remplissage du cycle s'en trouvait augmenté.

La fig. 10-19 représente schématiquement une telle *installation de turbine à gaz à combustion pour* p = const, *utilisant la récupération de la chaleur des gaz d'échappement.*

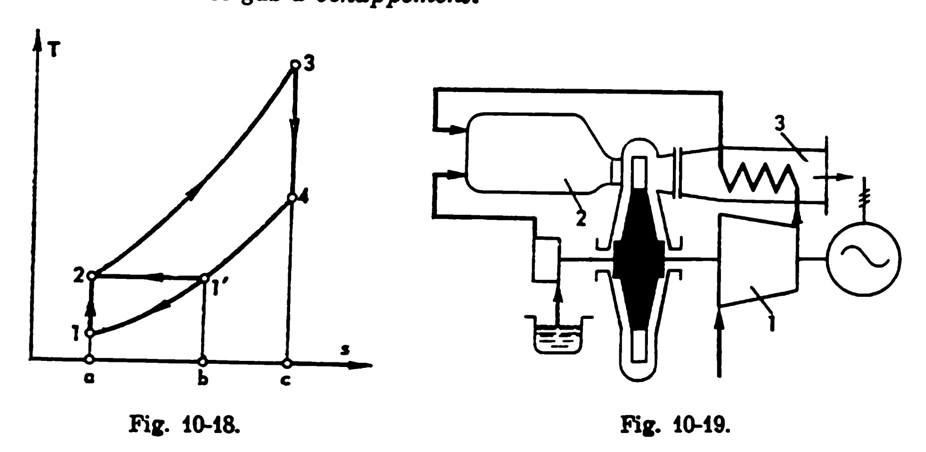


Fig. 10-18.

Fig. 10-19.

A la différence de l'installation sans récupération, dans l'installation de turbine à gaz avec récupération, l'air provenant du compresseur *1* passe, avant d'être introduit dans la chambre de combustion *2*, par le récupérateur-échangeur 3 où il se réchauffe grâce à la chaleur des gaz d'échappement. A la sortie de la turbine, les gaz détendus sont dirigés, avant d'être évacués dans l'atmosphère, dans le récupérateur où ils se refroidissent en échauffant l'air comprimé. C'est ainsi qu'une partie de la chaleur des gaz d'échappement qui était emportée auparavant dans l'atmosphère est utilisée poûr le réchauffage de l'air comprimé.

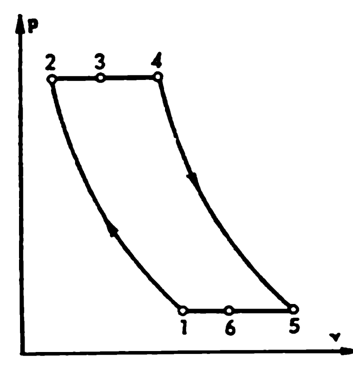


Fig. 10-20.

Représentons sur le diagramme p-v (fig. 10-20) le cycle de l'installation de turbine à gaz à combustion pour p = const et avec récupération.

Ce cycle comprend les transformations suivantes : la transformation *1-2* correspondant à la compression isotherme ou adiabatique de l'air dans le compresseur, la transformation *2-3* qui est le réchauffage isobare de l'air dans le récupérateur, la transformation isobare

3-4 représentant l'apport de chaleur dans la chambre de combustion grâce à la combustion du combustible, la transformation *4-5* qui est la détente adiabatique des gaz dans la turbine, la transformation *5-6* de refroidissement isobare des gaz détendus dans le récupérateur et, enfin, la transformation isobare conventionnelle *6-1* qui boucle le cycle.

Le fonctionnement du récupérateur est caractérisé généralement par son efficacité ou degré de récupération

$$\sigma = \frac{T_3 - T_2}{T_5 - T_2},$$

c'est-à-dire par le rapport de la chaleur réellement récupérée (pendant la transformation *2-3*) à la chaleur disponible correspondant à une éventuelle différence entre les températures T_5 et T_2.

La quantité de chaleur absorbée par l'air comprimé dans le récupérateur doit être naturellement égale à la quantité de chaleur cédée par les gaz d'échappement dans ce même récupérateur:

$$c_p (T_3 - T_2) = c_p (T_5 - T_6), \qquad (10\text{-}55)$$

d'où, compte tenu de la supposition faite sur l'indépendance de la chaleur spécifique de l'air vis-à-vis de la température, l'on déduit

$$T_3 - T_2 = T_5 - T_6. \qquad (10\text{-}56)$$

Désignons par γ le rapport de la température T_3 de l'air à la fin de son réchauffage dans le récupérateur à sa température T_2 avant son introduction dans le récupérateur: $\gamma = T_3/T_2$.

A la limite, dans le cas d'une récupération complète de la chaleur, on a évidemment $T_3 = T_5$ et donc le degré de récupération $\sigma = 1$. La valeur de γ correspondant à ce cas est aussi maximale

$$\gamma_{max} = \frac{T_3}{T_2} = \frac{T_5}{T_2}. \qquad (10\text{-}57)$$

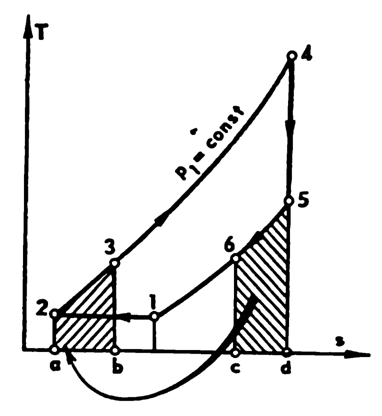


Fig. 10-21.

Considérons maintenant *le cycle de l'installation de turbine à gaz à combustion pour p = const avec récupération et compression isotherme de l'air*. Un tel cycle est représenté par le diagramme *T-s* de la fig. 10-21. Avec la récupération, la chaleur prise sur la partie *5-6* de l'isobare p_2 = const est fournie au fluide moteur sur la partie *2-3* de l'isobare p_1 = const (dans le diagramme *T-s* de la fig. 10-21, l'aire *c-6-5-d-c* est donc égale à l'aire *a-2-3-b-a*); cette

transformation est représentée symboliquement par une flèche sur la fig. 10-21.

Dans ce cycle, la chaleur fournie au fluide moteur est :

$$q_1 = c_p (T_4 - T_3); \tag{10-58}$$

et la chaleur cédée par le fluide moteur

$$q_2 = RT_1 \ln \frac{p_2}{p_1} + c_p (T_6 - T_1) \tag{10-59}$$

La quantité de chaleur emportée par les gaz d'échappement peut être déterminée, en utilisant l'équation (10-55) :

$$c_p (T_6 - T_1) = c_p (T_5 - T_1) - c_p (T_5 - T_6) = \\ = c_p (T_5 - T_1) - c_p (T_3 - T_2). \tag{10-60}$$

Alors

$$q_2 = RT_1 \ln \frac{p_2}{p_1} + c_p (T_5 - T_1) - c_p (T_3 - T_2). \tag{10-61}$$

Le rendement thermique du cycle peut être défini d'une manière simple :

$$\eta_{th} = 1 - \frac{RT_1 \ln \frac{p_2}{p_1} + c_p (T_5 - T_1) - c_p (T_3 - T_2)}{c_p (T_4 - T_3)}. \tag{10-62}$$

En divisant par $c_p T_1$ le numérateur et le dénominateur au second membre de la relation (10-62) et vu que $T_1 = T_2$, on obtient :

$$\eta_{th} = 1 - \frac{\frac{k-1}{k} \ln \frac{p_2}{p_1} + \left(\frac{T_5}{T_1} - 1\right) - \left(\frac{T_3}{T_2} - 1\right)}{\frac{T_4}{T_2} - \frac{T_3}{T_2}}. \tag{10-63}$$

En posant $p_2/p_1 = \beta$ et $T_3/T_2 = \gamma$, recherchons le rapport de températures intervenant dans l'équation (10-63) en tenant compte du fait que

$$\rho = \frac{v_4}{v_3} = \frac{T_4}{T_3}. \tag{10-64}$$

On déduit

$$\frac{T_5}{T_2} = \frac{T_5}{T_4} \frac{T_4}{T_3} \frac{T_3}{T_2} = \frac{p_5}{p_4}^{\frac{k-1}{k}} \rho\gamma = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{k-1}{k}} \rho\gamma = \frac{\rho\gamma}{\beta^{\frac{k-1}{k}}}; \tag{10-65}$$

$$\frac{T_4}{T_2} = \frac{T_4}{T_3} \frac{T_3}{T_2} = \rho\gamma. \tag{10-66}$$

En remplaçant dans l'équation (10-63) les rapports de pressions et de températures par les notations β, ρ et γ, on obtient :

$$\eta_{th} = 1 - \frac{\frac{k-1}{k}\ln\beta + \left(\frac{\rho\gamma}{\beta^{\frac{k-1}{k}}} - \gamma\right)}{\rho\gamma - \gamma} =$$

$$= 1 - \frac{\frac{k-1}{k}\ln\beta}{\gamma(\rho-1)} + \frac{\beta^{\frac{k-1}{k}} - \rho}{\beta^{\frac{k-1}{k}}(\rho-1)}. \quad (10\text{-}67)$$

Cette relation montre que le rendement thermique du cycle de l'istallation de turbine à gaz à combustion pour p = const est d'autant plus élevé que la valeur de γ, caractérisant la récupération, est plus grande.

Pour la valeur limite du degré de récupération on a $\sigma = 1$ et, par conséquent, $\gamma_{max} = T_5/T_2 = T_5/T_1$. Dans ce dernier cas, toute la chaleur des gaz d'échappement est utilisée pour l'échauffement de l'air comprimé. Une telle récupération de la chaleur est dite complète. Bien entendu, un tel cas ne présente qu'un intérêt purement théorique, étant donné que la différence nulle entre la température des gaz d'échappement et celle de l'air comprimé, qui en résulterait, rendrait impossible tout échange de chaleur dans le récupérateur. Le cycle avec récupération complète est représenté dans le diagramme *T-s* de la fig. 10-22. Il est clair que l'aire *a-2-3-b-a* est égale à l'aire *c-1-5-d-c*. Dans ce dernier cas, le taux de détente préalable pour $T_3 = T_5$ sera :

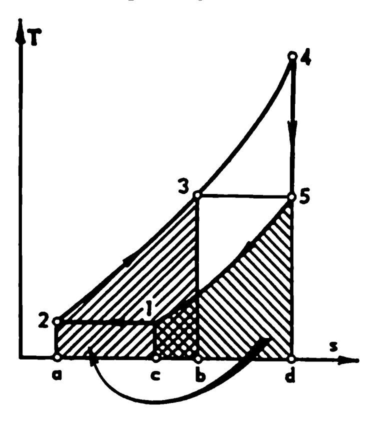


Fig. 10-22.

$$\rho = \frac{T_4}{T_3} = \frac{T_4}{T_5} = \left(\frac{p_4}{p_5}\right)^{\frac{k-1}{k}} = \beta^{\frac{k-1}{k}}. \quad (10\text{-}68)$$

En portant cette relation dans l'équation (10-67), on obtient

$$\eta_{th}^{max} = 1 - \frac{\frac{k-1}{k}\ln\beta}{\gamma_{max}\left(\beta^{\frac{k-1}{k}} - 1\right)}. \quad (10\text{-}69)$$

Il résulte de cette dernière relation que le rendement thermique du cycle sous p = const, avec récupération complète de la chaleur ne dépend pas explicitement de la valeur de ρ. Puisque dans le cycle

considéré le degré de récupération limite s'exprime par $\gamma_{max} = T_5/T_1$, la valeur du rendement thermique peut être déterminée directement par la température T_5 en fin de détente, c'est-à-dire :

$$\eta_{th}^{max} = 1 - \frac{\frac{k-1}{k} T_1 \ln \beta}{T_5 \left(\beta^{\frac{k-1}{k}} - 1\right)} . \qquad (10\text{-}70)$$

Plus la température T_5 est haute, plus le rendement thermique du cycle est élevé. L'équation (10-70) montre que pour augmenter

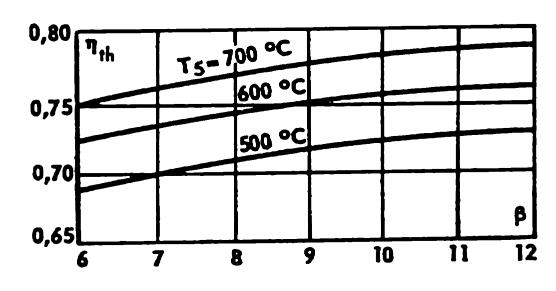


Fig. 10-23.

le rendement thermique, il est nécessaire d'élever la température T_5 à la fin de la détente, ce qui est, malheureusement, difficile à réaliser étant donné la résistance mécanique relativement faible des aubages des turbines à gaz aux hautes températures.

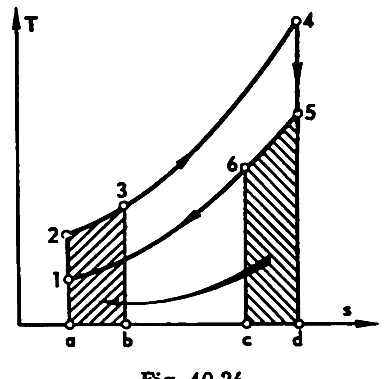


Fig. 10-24.

Les courbes de la fig. 10-23 représentent les variations de η_{th} du cycle considéré avec récupération complète en fonction du taux d'élévation de la pression β, pour différentes valeurs de T_5.

Il n'est pas difficile de montrer que la récupération de la chaleur permet d'augmenter le rendement thermique du cycle. Cette conclusion résulte immédiatement du diagramme *T-s* (fig. 10-22) par exemple. En effet, le travail l_{cy} produit dans un cycle sera le même avec ou sans récupération (ce travail est représenté par l'aire *1-2-3-4-5-6-1*), alors que la chaleur q_1, fournie par la combustion est représentée par l'aire *a-2-3-4-5-d-a* dans le cycle sans récupération et par l'aire *b-3-4-5-d-b* dans le cycle avec récupération.

De l'expression du rendement thermique du cycle

$$\eta_{th} = \frac{l_{cy}}{q_1},$$

et du fait que l'aire *b-3-4-5-d-b* est inférieure à l'aire *a-2-3-4-5-d-a*, il résulte que la valeur de η_{th} est plus grande pour le cycle avec récupération que pour celui sans récupération.

Déterminons maintenant le rendement thermique de *l'installation de turbine à gaz à combustion sous p* = const *avec récupération et compression adiabatique de l'air*. Un tel cycle est représenté dans le diagramme *T-s* de la fig. 10-24. La chaleur cédée par les gaz d'échappement dans le récupérateur est représentée par l'aire *c-6-5-d-c* et la chaleur absorbée dans le récupérateur par l'air comprimé par l'aire *a-2-3-b-a*.

La chaleur fournie au fluide moteur par la combustion:

$$q_1 = c_p (T_4 - T_3); \tag{10-71}$$

et la chaleur cédée par le fluide moteur à la source froide

$$q_2 = c_p (T_6 - T_1) = c_p (T_5 - T_1) - c_p (T_5 - T_6); \tag{10-72}$$

mais puisque

$$c_p (T_5 - T_6) = c_p (T_3 - T_2),$$

on obtient

$$q_2 = c_p (T_5 - T_1) - c_p (T_3 - T_2). \tag{10-73}$$

Donc, le rendement thermique du cycle aura pour expression:

$$\eta_{th} = 1 - \frac{c_p (T_5 - T_1) - c_p (T_3 - T_2)}{c_p (T_4 - T_3)}. \tag{10-74}$$

En divisant par $c_p T_1$ le numérateur et le dénominateur du second membre de l'équation (10-74), il vient

$$\eta_{th} = 1 - \frac{\left(\frac{T_5}{T_1} - 1\right) - \left(\frac{T_3}{T_1} - \frac{T_2}{T_1}\right)}{\frac{T_4}{T_1} - \frac{T_3}{T_1}}. \tag{10-75}$$

Soient ρ, β et γ les rapports des températures figurant dans l'équation (10-75). Les équations des transformations adiabatiques *1-2* et *4-5* donnent

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}} = \beta^{\frac{k-1}{k}}$$

et

$$\frac{T_4}{T_5} = \left(\frac{p_4}{p_5}\right)^{\frac{k-1}{k}} = \beta^{\frac{k-1}{k}},$$

c'est-à-dire

$$\frac{T_2}{T_1}=\frac{T_4}{T_5}$$

ou

$$\frac{T_5}{T_1}=\frac{T_4}{T_2}.$$

Ainsi,

$$\frac{T_5}{T_1}=\frac{T_4}{T_2}=\frac{T_4}{T_3}\frac{T_3}{T_2}=\rho\gamma;$$

$$\frac{T_3}{T_1}=\frac{T_3}{T_2}\frac{T_2}{T_1}=\gamma\beta^{\frac{k-1}{k}}$$

et

$$\frac{T_4}{T_1}=\frac{T_4}{T_3}\frac{T_3}{T_2}\frac{T_2}{T_1}=\rho\gamma\beta^{\frac{k-1}{k}}.$$

D'où l'on obtient

$$\eta_{th}=1-\frac{(\rho\gamma-1)-\left(\gamma\beta^{\frac{k-1}{k}}-\beta^{\frac{k-1}{k}}\right)}{\left(\rho\gamma\beta^{\frac{k-1}{k}}-\gamma\beta^{\frac{k-1}{k}}\right)}=$$

$$=1-\frac{(\rho\gamma-1)-\beta^{\frac{k-1}{k}}(\gamma-1)}{\gamma\beta^{\frac{k-1}{k}}(\rho-1)}. \quad (10\text{-}76)$$

Le degré de récupération est maximal pour $T_3 = T_5$, c'est-à-dire pour $\gamma_{max}=T_5/T_2$. Le cycle avec récupération limite est représenté dans le diagramme *T-s* de la fig. 10-25. De même que dans le diaramme *T-s* de la fig. 10-24, la chaleur cédée au cours de ce cycle par gles gaz d'échappement dans le récupérateur est représentée par l'aire *c-6-5-d-c* et la chaleur que l'air comprimé absorbe dans le récupérateur par l'aire *a-2-3-b-a*.

Dans ce cas on a

$$\frac{T_5}{T_1}=\frac{T_3}{T_1}$$

et

$$\frac{T_4}{T_1}=\frac{T_4}{T_5}\frac{T_5}{T_1}=\beta^{\frac{k-1}{k}}\gamma_{max}\beta^{\frac{k-1}{k}}.$$

Alors

$$\eta_{th}^{max}=1-\frac{\beta^{\frac{k-1}{k}}-1}{\gamma_{max}\beta^{\frac{k-1}{k}}\left(\beta^{\frac{k-1}{k}}-1\right)}=1-\frac{1}{\gamma_{max}\beta^{\frac{k-1}{k}}}. \quad (10\text{-}77)$$

La relation (10-77) peut être transformée de manière à mettre en évidence les variations de η_{th}^{max} en fonction de la température T_5 des gaz à la fin de leur détente.

Nous savons que pour le degré de récupération limite le rapport des températures est

$$\gamma_{max} = \frac{T_3}{T_2} = \frac{T_3}{T_1}\frac{T_1}{T_2} = \frac{T_5}{T_1}\frac{1}{\beta^{\frac{k-1}{k}}},$$

d'où

$$\eta_{th}^{max} = 1 - \frac{T_1}{T_5}. \qquad (10\text{-}78)$$

Ainsi, le rendement thermique sous p = const avec récupération limite * et compression adiabatique de l'air ne dépend que de la température T_5 des gaz à la fin de la détente adiabatique, cette température étant un paramètre très important déterminé par la construction de la turbine (la température initiale T_1 est généralement supposée fixe).

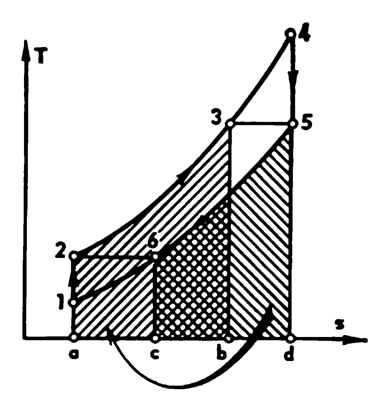


Fig. 10-25.

Les valeurs de η_{th}^{max} en fonction de la température T_5, pour T_1 = = 300° C, sont indiquées sur la fig. 10-26.

Comparons maintenant deux cycles de l'installation de turbine à gaz: le cycle à compression isotherme avec récupération complète et le cycle à compression adiabatique avec récupération limite pour des valeurs différentes des pressions et températures initiales, mais les mêmes valeurs des pressions et des températures maximales (la température à la fin de la détente étant la même pour les deux cycles, fig. 10-27).

Le rendement thermique du cycle à compression isotherme et avec récupération complète de la chaleur est

$$\eta_{th}^{max} = \frac{l_{cy}}{q_1} = \frac{\text{aire } 1\text{-}2\text{-}4\text{-}5\text{-}1}{\text{aire } b\text{-}3\text{-}4\text{-}d\text{-}b};$$

le rendement thermique du cycle à compression adiabatique et avec récupération limite:

$$\eta_{th}^{max'} = \frac{l_{cy}}{q_1} = \frac{\text{aire } 1\text{-}2'\text{-}4\text{-}5\text{-}1}{\text{aire } b\text{-}3\text{-}4\text{-}d\text{-}b}.$$

---

* Contrairement au terme de « récupération complète » utilisé pour le cycle à compression isotherme, le terme de « récupération limite » est introduit pour souligner que dans le cycle à compression adiabatique les gaz d'échappement ne cèdent pas toute leur chaleur dans le récupérateur même pour $T_3 = T_5$ (puisque $T_1 < T_2$). Une partie de cette chaleur représentée par l'aire a-1-6-c-a de la fig. 10-25 est la chaleur q_2 cédée à la source froide; dans le cycle à compression isotherme, par contre, q_2 est la chaleur prise pendant la compression de l'air.

Puisque les chaleurs q_1 fournies de l'extérieur sont les mêmes pour les deux cycles (aire *b-3-4-d-b*) alors que les travaux produits sont différents, celui produit dans le cycle à compression isotherme étant plus grand (l'aire *1-2-4-5-1* est supérieure à l'aire *1-2'-4-5-1*), le rendement thermique du cycle à compression isotherme avec

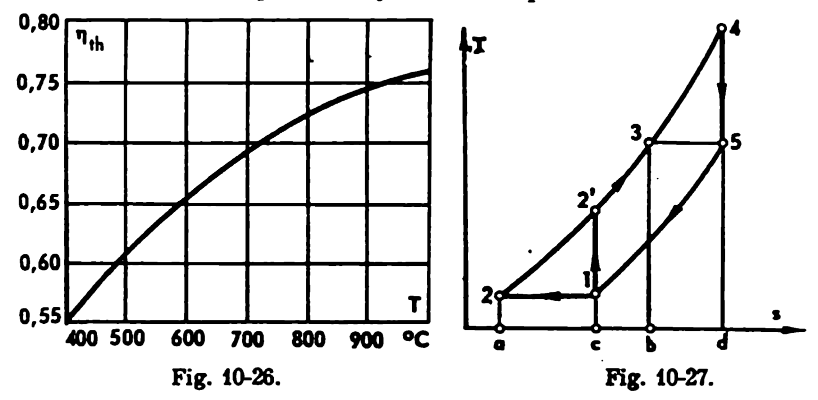


Fig. 10-26. Fig. 10-27.

récupération complète est toujours plus élevé, dans les conditions adoptées pour la comparaison, que celui du cycle à compression adiabatique et avec récupération limite.

On voit donc que pour une récupération maximale de la chaleur, la compression isotherme est plus avantageuse.

Outre la turbine à combustion sous pression constante, on peut réaliser une *turbine à combustion à volume constant*, c'est-à-dire une

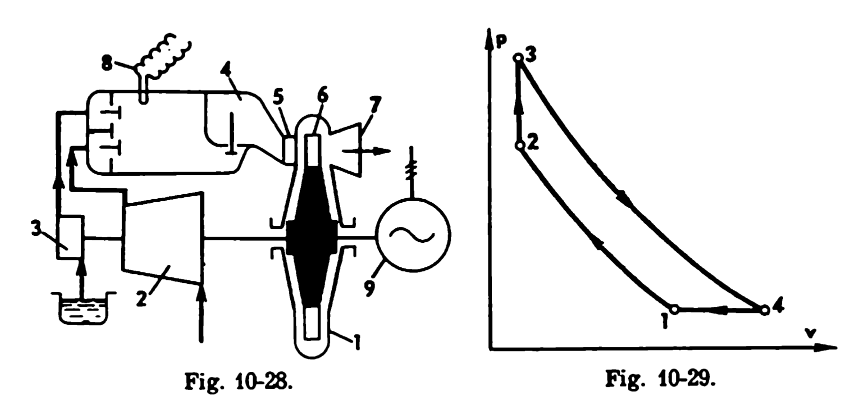


Fig. 10-28. Fig. 10-29.

turbine à explosion. Le schéma de principe d'une telle installation de turbine est représenté sur la fig. 10-28 et son cycle de fonctionnement par le diagramme *p-v* de la fig. 10-29. Le compresseur *2* monté sur l'arbre de la turbine *1* proprement dite assure la compression de l'air jusqu'à la pression requise (transformation *1-2*). Cette compression de l'air peut se faire soit d'une manière isotherme, soit

d'une manière adiabatique. Le combustible liquide ou gazeux est amené dans la chambre de combustion *4*, par une pompe à combustible ou par le compresseur *3*, simultanément avec l'arrivée de l'air comprimé. Parfois, au lieu d'introduire séparément l'air comprimé et le combustible dans la chambre de combustion, on y amène un mélange combustible préparé dans un carburateur. Dans la chambre de combustion, le combustible est généralement allumé au moyen de la bougie électrique *8*, les soupapes étant fermées. La combustion (transformation *2-3*) se produit à volume constant. Dès que la combustion se termine, la soupape d'échappement s'ouvre et les gaz de combustion arrivent dans les tuyères *5* de la turbine où ils subissent une détente adiabatique (transformation *3-4*) jusqu'à la pression atmosphérique. Les gaz s'écoulant des tuyères attaquent les aubes *6* de la turbine, en développant du travail, pour être ensuite évacués dans l'atmosphère à travers la tubulure d'échappement *7*. Le travail utile produit est transmis à la machine réceptrice d'énergie *9*. Le cycle est complété par une transformation isobare conventionnelle *4-1*.

Bien que leur rendement thermique soit un peu plus élevé, les turbines à explosion (V = const) sont pratiquement moins utilisées que les turbines à combustion sous pression constante. Cela tient au fait que malgré un rendement thermique plus élevé, le rendement efficace global des premières est habituellement inférieur à celui des secondes, ce qui s'explique surtout par un fonctionnement peu économique dû à la variation dans le temps des paramètres du gaz qui se détendent dans la turbine. En outre, au point de vue de la construction, la turbine à explosion est considérablement plus complexe que la turbine à combustion sous pression constante.

De même que les moteurs à combustion interne à piston, les installations de turbines à gaz que nous avons étudiées plus haut, fonctionnent suivant un cycle ouvert. En effet, dans les cycles des turbines à combustion interne, le compresseur aspire de l'air atmosphérique et la tubulure d'échappement (ou le récupérateur dans l'installation fonctionnant suivant un cycle à récupération) expulse les gaz brûlés dans l'atmosphère. On voit donc que dans ces installations chaque nouveau cycle utilise une nouvelle charge de fluide moteur. Nous avons déjà indiqué que la représentation de tels cycles sous forme de cycles fermés dans les diagrammes p-v et T-s n'est que conventionnelle.

Or, on peut réaliser un cycle réellement fermé qui, dans certains cas, est plus avantageux que le cycle ouvert. Une telle *installation de turbine à gaz à combustion sous pression constante fonctionnant suivant un cycle fermé* est représentée schématiquement par la fig. 10-30. Après avoir été comprimé jusqu'à la pression nécessaire dans le compresseur *1*, le fluide moteur est dirigé dans le récupérateur *2* où il est échauffé, sous pression constante, aux dépens de la chaleur des gaz d'échappement. Une fois qu'il a traversé le récupérateur, le fluide moteur est envoyé dans l'échauffeur *3* où il reçoit de la

chaleur de l'extérieur. L'échauffeur remplit la même fonction qu'une chaudière, c'est-à-dire au lieu d'échauffer l'eau et sa vapeur, il échauffe un gaz. La chaleur est fournie au fluide moteur dans l'échauffeur grâce à la combustion du combustible qui est amené par la pompe *4* (lorsqu'on utilise un combustible liquide). L'air nécessaire à la combustion arrive par le ventilateur *5*, après s'être réchauffé dans l'échauffeur *3* grâce à la chaleur des gaz d'échappement. Le fluide moteur échauffé dans l'échauffeur sous pression constante est admis dans la turbine *6* où il se détend en développant un travail.

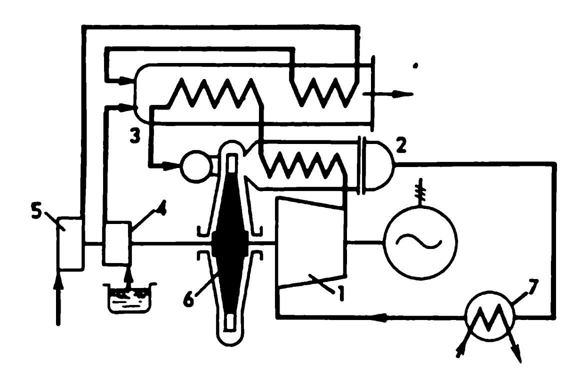


Fig. 10-30.

Les gaz détendus sont dirigés dans le récupérateur où ils cèdent une partie de leur chaleur disponible au gaz comprimé provenant du compresseur.

Depuis le récupérateur, les gaz détendus sont introduits dans le réfrigérant *7* où ils sont refroidis à pression constante jusqu'à la température inférieure du cycle. Ce refroidissement est généralement asuré par l'eau de circulation. Depuis le réfrigérant, le fluide moteur est envoyé de nouveau dans le compresseur. C'est ainsi qu'une seule et même portion de fluide moteur participe de façon continue à la production de travail.

Au point de vue thermodynamique, le cycle que nous venons de considérer est analogue au cycle à combustion sous pression constante et avec récupération de la chaleur des gaz d'échappement étudié plus haut. Aussi, les formules obtenues pour le rendement thermique du cycle à combustion sous pression constante avec récupération de la chaleur sont-elles applicables au cycle fermé que nous considérons. Voyons quels sont les avantages et les inconvénients que le cycle fermé présente par rapport au cycle ouvert. Puisque l'installation fonctionnant suivant un cycle fermé emploie une quantité invariable de substance, cette substance peut être non seulement l'air et les gaz de combustion mais n'importe quel autre gaz. Voyons s'il y a intérêt à employer d'autres fluides moteurs que l'air.

Les expressions du rendement thermique que nous avons obtenues plus haut pour un cycle à apport de chaleur sous pression constante et avec récupération de la chaleur des gaz d'échappement traduisent la variation de η_{th} non seulement en fonction de β, ρ et γ mais aussi, toutes choses étant égales par ailleurs, de la nature du fluide moteur. En effet, toutes les expressions du rendement thermique font intervenir, outre β, ρ et γ, l'exposant adiabatique k dont la valeur dépend surtout de l'atomicité du gaz *.

Il est donc clair que les propriétés du fluide moteur employé dans le cycle fermé exercent une certaine influence sur le rendement thermique de celui-ci.

L'analyse des équations (10-67) et (10-76) montre que, les valeurs de β, ρ et γ étant supposées fixes, l'augmentation de l'exposant adiabatique permet d'améliorer le rendement thermique. D'autre part, il est évident qu'en employant un gaz caractérisé par une valeur plus élevée de l'exposant adiabatique, on peut obtenir le même rendement thermique pour les mêmes ρ et γ, mais une valeur plus faible du taux d'élévation de la pression.

De ce point de vue, le cycle fermé présente l'avantage de permettre l'emploi d'un fluide moteur ayant un exposant adiabatique de valeur maximale. De tels fluides peuvent être représentés en premier lieu par les gaz monoatomiques, savoir l'hélium et l'argon (rappelons que pour un gaz monoatomique parfait $k = 1{,}67$ alors que pour l'air nous avons adopté $k = 1{,}35$).

D'autre part, l'emploi du circuit fermé autorise un fonctionnement à des pressions plus favorables au point de vue technique et économique. Alors que dans le circuit ouvert la pression inférieure du cycle est celle atmosphérique, dans le circuit fermé il est possible d'adopter pour la pression inférieure du cycle une valeur considérablement supérieure, pour le même taux d'élévation de la pression. Ce qui permet d'utiliser dans le cycle des pressions plus élevées et de réduire de façon appréciable le volume du gaz traversant les organes de l'installation. Il en résulte une réduction des dimensions de l'installation, une diminution des surfaces à chauffer dans les échangeurs de chaleur et des conditions plus favorables pour la réalisation de turbines de grande puissance.

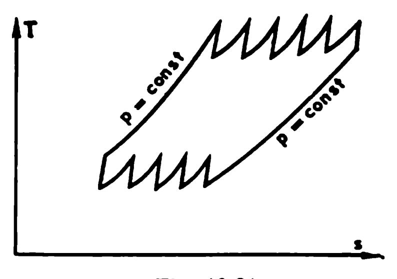


Fig. 10-31.

Pour améliorer le rendement thermique d'une installation de turbine à gaz il y a intérêt à produire la combustion du combustible et la réfrigération du fluide moteur à comprimer en plusieurs étapes.

* Les valeurs de l'exposant k figurant dans l'équation de l'adiabatique (de l'isentropique) ont été indiquées pour des gaz parfaits de différente atomicité au par. 7-4.

Le diagramme T-s d'un tel cycle à plusieurs étages est représenté sur la fig. 10-31. Les installations de ce type fonctionnent à circuit ouvert et permettent d'atteindre un rendement assez élevé.

Avant de clore l'étude des cycles des installations de turbines à gaz, il y a lieu de signaler une fois de plus que leur efficacité a été analysée sous l'hypothèse que les cycles étaient réversibles et le fluide moteur était un gaz parfait dont la chaleur spécifique ne dépendait pas de la température. En examinant les installations de turbines à gaz réelles ainsi que les moteurs à combustion interne à piston, il convient d'analyser leurs cycles en tenant compte des pertes dues à l'irréversibilité, en faisant intervenir notamment les rendements internes relatifs de l'installation.

10-3. Cycles des moteurs à réaction

Le moteur à réaction est une machine motrice qui transforme l'énergie chimique d'un combustible en énergie cinétique du jet de fluide moteur (gaz) se détendant dans les tuyères. Ce jet fournit l'effort moteur grâce à la réaction du fluide qui s'écoule dans le sens opposé à celui du déplacement de l'appareil volant.

Si l'on désigne par M_{gaz} la masse de gaz s'écoulant de la tuyère pendant l'intervalle de temps $\Delta\tau$, par w_{gaz} la vitesse d'écoulement de ce gaz par rapport à l'appareil volant (de l'avion à réaction ou de la fusée) et par F la force de poussée du moteur à réaction, on peut écrire, en vertu du principe de Newton sur l'égalité de l'action et de la réaction:

$$F\Delta\tau = M_{gaz}\Delta w_{gaz}, \tag{10-79}$$

et obtenir pour le cas du mouvement de l'appareil (compte tenu du fait que la vitesse d'écoulement du gaz varie à partir d'une valeur relativement petite dans la chambre de combustion jusqu'à w_{gaz} à la sortie de la tuyère, c'est-à-dire $\Delta w_{gaz} \approx w_{\kappa az}$):

$$F = \frac{M_{gaz}}{\Delta\tau} w_{gaz} \tag{10-80}$$

ou, en posant $m_{gaz} = M_{gaz}/\Delta\tau$ (le débit en masse de gaz par l'unité de temps):

$$F = m_{gaz} w_{gaz}. \tag{10-81}$$

Les moteurs à réaction se rangent en deux catégories principales: les moteurs-fusées et les moteurs à réaction aérothermiques.

Les aéronefs dont la propulsion est assurée par des moteurs-fusées doivent amener à leur bord aussi bien le combustible que le comburant, c'est-à-dire un corps oxydant (l'oxygène liquide, l'ozone, le peroxyde d'hydrogène, l'acide nitrique, etc.) qui est nécessaire pour la combustion. A la différence des fusées, les appareils équipés de moteurs à réaction aérothermiques ne portent que le combustible et utilisent comme comburant l'oxygène de l'air atmosphérique. Les moteurs à réaction aérothermiques ne peuvent donc fonctionner que dans l'atmosphère terrestre, tandis que les moteurs-fusées peuvent être utilisés aussi bien dans l'atmosphère de la Terre que dans l'espace cosmique.

Etudions tout d'abord les *cycles des moteurs à réaction aérothermiques* qu'on appelle bien souvent simplement réacteurs.

Suivant leur principe de fonctionnement, ils se classent en deux groupes : les réacteurs à compresseur et les réacteurs sans compresseur.

Le réacteur à turbocompresseur appelé communément turboréacteur est représenté schématiquement sur la fig. 10-32. Dans le tur-

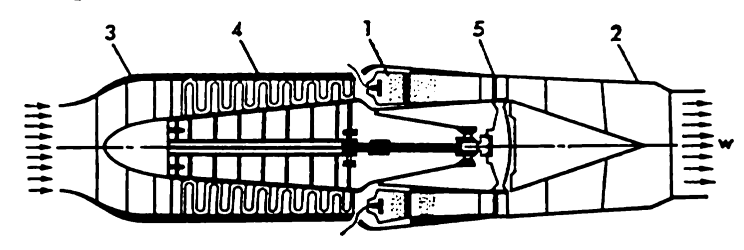


Fig. 10-32.

boréacteur, le combustible liquide amené depuis les réservoirs brûle dans la chambre de combustion *1* et les gaz de combustion se détendent dans la tuyère *2* pour être ensuite expulsés dans l'atmosphère. Le comburant est constitué par l'oxygène atmosphérique. Pour améliorer le rendement du turboréacteur, on a recours à une compression préalable de l'air. Avant d'être envoyé dans la chambre de combustion, l'air atmosphérique aspiré par le diffuseur *3* est comprimé dans le compresseur *4*, qui peut être axial ou centrifuge. Le compresseur est entraîné par la turbine à gaz *5* spéciale qui est actionnée par une partie de la chaleur des gaz de combustion (le compresseur entraîné par une turbine à gaz porte le nom de turbocompresseur). Après avoir traversé la turbine, les gaz de combustion se détendent dans la tuyère.

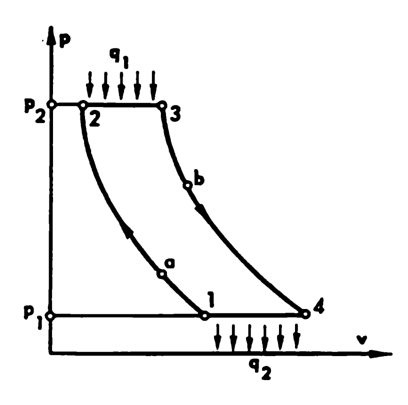


Fig. 10-33.

De ce qui vient d'être dit il résulte que le cycle d'un turboréacteur comporte les transformations suivantes (représentées dans le diagramme *p-v* de la fig. 10-33) : la compression de l'air dans le turbocompresseur * depuis la pression atmosphérique p_1 jusqu'à la pression p_2 suivant l'adiabatique *1-2*; la fourniture, grâce à la combustion, de la chaleur q_1 au fluide moteur à pression constante

* Lorsque l'avion à réaction vole à grande vitesse, l'air aspiré subit aussi une compression partielle grâce à son freinage dans le diffuseur d'entrée.

(l'isobare *2-3*) ; la détente du fluide moteur (air + gaz de combustion) dans la turbine à gaz et ensuite dans la tuyère *3* d'échappement du moteur suivant l'adiabatique *3-4* (entre les points *3* et *b* : la production de travail dans la turbine, et entre les points *b* et *4* : l'accélération de fluide moteur dans la tuyère d'éjection). Le cycle est complété par l'isobare *4-1* correspondant à la pression atmosphérique.

Donc nous pouvons conclure qu'en principe le cycle d'un turboréacteur ne diffère pas du cycle étudié au par. 10-2. Les relations obtenues précédemment sont par conséquent entièrement applicables

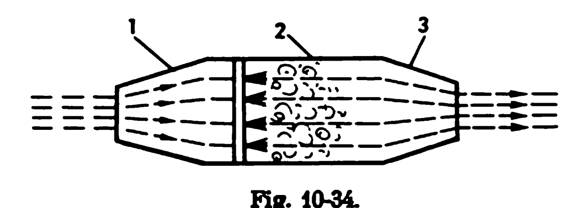


Fig. 10-34.

au cycle du turboréacteur. Actuellement les avions à réaction sont essentiellement équipés de turboréacteurs.

Dans les moteurs à réaction aérothermiques sans compresseur, la compression de l'air est assurée par freinage dans le diffuseur d'entrée.

Les réacteurs sans compresseur se rangent en deux groupes : les statoréacteurs et les pulsoréacteurs.

Le principe du statoréacteur est représenté sur la fig. 10-34. Dans ce schéma, le compresseur et la turbine sont supprimés. Après avoir subi, dans le diffuseur *1* d'entrée, une compression depuis la pression atmosphérique p_1 jusqu'à la pression p_2, l'air est introduit dans la chambre *2* de combustion où est injecté un combustible liquide. La combustion se fait pratiquement sous pression constante (p_2 = const). Les gaz de combustion portés à une température élevée s'écoulent de la tuyère *3*.

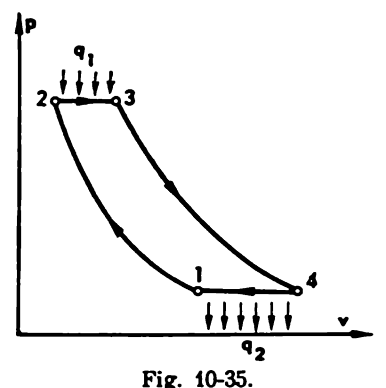


Fig. 10-35.

Ainsi, le cycle du statoréacteur (diagramme *p-v* de la fig. 10-35) comprend les transformations suivantes : une adiabatique (*1-2*) de compression de l'air dans le diffuseur, une isobare (*2-3*) de combustion, une adiabatique (*3-4*) de détente dans la tuyère et une isobare (*4-1*) de refroidissement des gaz d'échappement à la pression atmosphérique, qui ferme le cycle. Au point de vue thermodynamique, le cycle du statoréacteur est analogue à celui d'une installation de turbine à gaz à combustion sous pression constante et à celui du

turboréacteur. D'après l'équation (10-53), le rendement thermique du cycle du statoréacteur sera d'autant meilleur que $\beta = p_2/p_1$ sera plus élevé, c'est-à-dire que la vitesse de l'avion équipé de ce réacteur sera plus grande, car elle définit justement la pression dynamique du flux d'air, qui est transformée en pression statique par suite du freinage dans le diffuseur d'entrée. Le rendement thermique du statoréacteur croît donc avec l'augmentation de la vitesse de l'avion.

La relation exprimant la variation du rendement thermique du cycle du statoréacteur en fonction de la vitesse de l'avion (ou, ce qui revient au même, de la vitesse de l'air qui se présente au diffuseur) peut être obtenue de la façon suivante.

De l'équation (10-53) qui donne le rendement thermique du cycle à combustion sous pression constante (compression adiabatique de l'air)

$$\eta_{th} = 1 - \frac{1}{\beta^{\frac{k-1}{k}}}$$

et de l'équation (10-51) pour la compression adiabatique

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{k-1}{k}}$$

on déduit pour le cycle considéré

$$\eta_{th} = 1 - \frac{T_1}{T_2}, \tag{10-82}$$

où T_1 est la température de l'air avant la compression et T_2 sa température à la fin de la compression adiabatique.

Si l'on désigne par w_1 la vitesse du flux d'air à l'entrée de l'avion (c'est-à-dire la vitesse de l'avion) et par w_2 la vitesse de déplacement de l'air à l'entrée de la chambre de combustion, alors l'équation (8-8) permet d'écrire

$$i_2 - i_1 = \frac{w_1^2 - w_2^2}{2},$$

i_1 et i_2 étant l'enthalpie de l'air respectivement avant (c'est-à-dire à l'entrée du diffuseur du statoréacteur) et après la compression adiabatique (à la sortie du diffuseur, c'est-à-dire à l'entrée de la chambre de combustion du réacteur).

En supposant toujours que l'air est un gaz parfait à chaleur spécifique constante pour lequel

$$i_2 - i_1 = c_p (T_2 - T_1), \tag{10-83}$$

on obtient de l'équation (8-8):

$$c_p (T_2 - T_1) = \frac{w_1^2 - w_2^2}{2}, \tag{10-84}$$

d'où

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{1}{1 + \frac{w_1^2 - w_2^2}{2c_pT_1}}. \tag{10-85}$$

En portant cette expression dans l'équation (10-82), on obtient la relation suivante pour le rendement thermique du cycle du statoréacteur:

$$\eta_{th}=\frac{1}{1+\frac{2c_pT_1}{w_1^2-w_2^2}}. \quad (10\text{-}86)$$

Si l'on néglige la vitesse de l'air dans la chambre de combustion (car $w_2 \ll w_1$), on a finalement:

$$\eta_{th}=\frac{1}{1+\frac{2c_pT_1}{w_1^2}}. \quad (10\text{-}87)$$

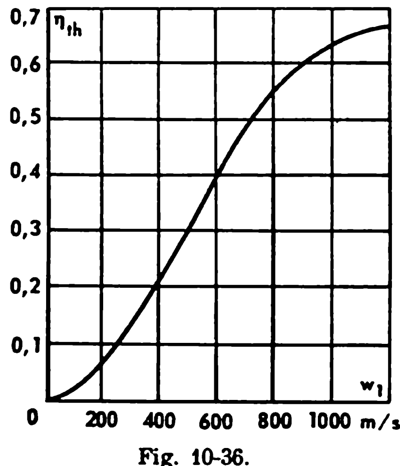


Fig. 10-36.

La variation du rendement thermique du statoréacteur en fonction de la vitesse de vol, calculée au moyen de l'équation (10-87), est traduite par la courbe de la fig. 10-36.

Remarquons aussi que les équations (10-51) et (10-85) permettent d'obtenir une relation exprimant le taux d'élévation de la pression $\beta = p_2/p_1$ en fonction de la vitesse de vol:

$$\beta=\left(1+\frac{w_1^2-w_2^2}{2c_pT_1}\right)^{\frac{k}{k-1}}. \quad (10\text{-}88)$$

La construction du statoréacteur est différente suivant que ce moteur développera une vitesse subsonique ou supersonique. Le statoréacteur représenté schématiquement par la fig. 10-34 correspond à des vitesses subsoniques. Rappelons ici, comme on a montré au par. 8-4, que l'écoulement subsonique subit un ralentissement

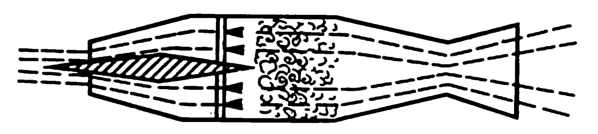


Fig. 10-37.

dans le diffuseur divergent et une accélération dans la tuyère convergente. Dans l'arrangement du statoréacteur de la fig. 10-34 on utilise justement une telle tuyère et un tel diffuseur. Le statoréacteur supersonique est représenté schématiquement sur la fig. 10-37. Le diffuseur de ce moteur doit comporter une partie convergente dans laquelle l'écoulement supersonique subit un freinage jusqu'à la vitesse sonique pour être ensuite freiné davantage dans la partie divergente du diffuseur subsonique.

Cependant il est à remarquer qu'en mécanique des fluides on démontre que le freinage de l'écoulement supersonique dans une conduite divergente s'accompagne d'une série d'ondes de choc qui prennent naissance à l'intérieur de la conduite et provoquent des pertes d'énergie appréciables du fluide en écoulement

et un écart considérable de la courbe de compression par rapport à l'isentropique ainsi qu'une diminution du taux d'élévation de la pression. Pour empêcher ces phénomènes de se produire, les diffuseurs sont munis d'un cône aigu qui assure la transformation de l'écoulement supersonique en écoulement subsonique avant l'entrée du diffuseur. L'emploi de ce cône supprime la nécessité de l'ajustage convergent avant le diffuseur. Quant à la tuyère, il est évident que dans le cas considéré elle doit avoir la forme d'une tuyère supersonique de Laval.

Lors du fonctionnement en régime subsonique (décollage, atterrissage), la partie divergente de la tuyère de Laval et le cône du diffuseur ne sont pas sollicités et le statoréacteur fonctionne comme un réacteur subsonique dont le schéma de principe est représenté sur la fig. 10-34.

A vitesse nulle (au décollage de l'avion), le taux d'élévation de la pression β est nul, le rendement thermique du statoréacteur est aussi nul, donc le moteur ne fonctionnera pas. Aussi, un avion équipé d'un statoréacteur est-il muni d'un accélérateur de départ qui imprime à l'avion une vitesse initiale.

Les propriétés signalées plus haut du statoréacteur ainsi que la simplicité de sa construction, son encombrement réduit et son faible poids le désignent à équiper les avions supersoniques.

Le pulsoréacteur, dont le cycle dans le diagramme *p-v* est schématisé sur la fig. 10-38, comporte un dispositif spécial à volets permettant d'isoler la chambre de combustion aussi bien du diffuseur d'entrée que de la tuyère d'échappement de sorte que la combustion se fait à volume constant (explosion). Ce réacteur est caractérisé par un fonctionnement discontinu d'où son nom de pulsoréacteur. Le cycle du pulsoréacteur est analogue à celui de la turbine à combustion à volume constant étudié plus haut.

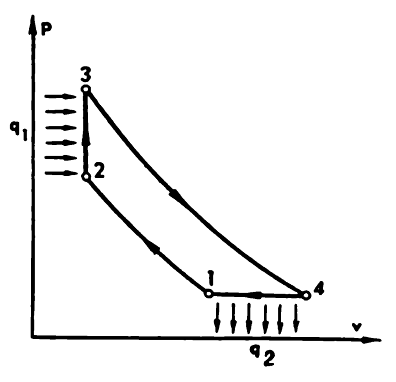


Fig. 10-38.

Nous avons vu au paragraphe précédent que pour les mêmes valeurs de β et des températures à la fin de la détente, dans le cas de la compression adiabatique de l'air, le rendement thermique du cycle de la turbine à combustion à volume constant est plus élevé que celui du cycle à combustion à pression constante.

Les pulsoréacteurs sont peu utilisés à cause de l'extrême complexité de leur construction.

Considérons maintenant les cycles des moteurs-fusées.

Les *moteurs-fusées* se répartissent en deux classes: les moteurs-fusées chimiques et les moteurs-fusées nucléaires.

Les moteurs-fusées chimiques se rangent à leur tour en deux groupes principaux: les moteurs-fusées à propergol solide et les moteurs-fusées à propergol liquide.

Dans les moteurs-fusées à propergol solide, le propergol (généralement, différentes sortes de poudres) qui est un mélange de combustible et de comburant, s'enflamme au démarrage de la fusée

et brûle progressivement, en produisant des gaz qui s'écoulent de la tuyère. Le schéma d'un moteur-fusée à propergol solide est représenté sur la fig. 10-39. Dans ce schéma : *1* — la chambre de combustion, *2* — le propergol solide, *3* — la tuyère.

Le cycle théorique d'un tel moteur est schématisé dans le diagramme *p-v* de la fig. 10-40. Au démarrage de la fusée, la pression

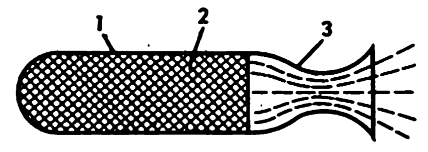


Fig. 10-39.

des gaz résultant de la combustion du propergol solide s'élève instantanément depuis la pression atmosphérique p_1 jusqu'à une certaine pression p_2. Dans les divers types de moteurs-fusées la valeur de p_2 peut atteindre des dizaines et voire même centaines d'atmosphères; cette élévation de la pression se fait si vite qu'on peut la considérer comme une transformation isochore (ligne *1-2* de la fig. 10-40).

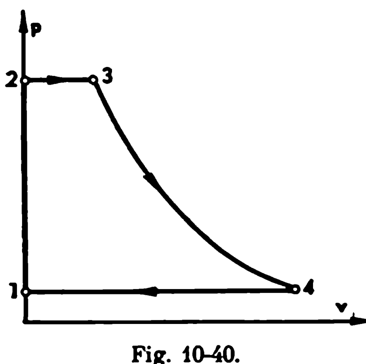


Fig. 10-40.

La fourniture de chaleur aux gaz de combustion peut être considérée comme une transformation isobare (ligne *2-3* sur la fig. 10-40). La détente des gaz de combustion dans la tuyère se fait suivant une adiabatique (ligne *3-4*). Le cycle est complété par l'isobare *4-1* (refroidissement des gaz éjectés dans le milieu extérieur). La densité des gaz dégagés dans la chambre de combustion est si grande devant celle des gaz qui s'échappent de la tuyère que l'isochore *1-2* est confondue sur la fig. 10-40 avec l'axe des ordonnées.

Les moteurs à propergol solide trouvent un large champ d'applications grâce à la simplicité de leur construction et de leur exploitation.

Le moteur-fusée à liquides est représenté schématiquement par la fig. 10-41. Les pompes *4* et *5* amènent dans la chambre de combustion *1* le combustible liquide de réservoir *2* et le comburant du réservoir *3*. La combustion se fait à une pression p_2 pratiquement constante. Les gaz résultant de la combustion s'échappent par la tuyère *6* dans le milieu extérieur.

Le cycle théorique du moteur-fusée à propergol liquide est schématisé dans le diagramme *p-v* de la fig. 10-42.

Le combustible et le comburant liquides sont injectés dans la chambre de combustion sous la pression p_2. Il en résulte qu'au lieu

de comprimer le fluide moteur gazeux même le cycle de la fusée à liquides en prévoit la compression des constituants liquides. Puisque le liquide peut être considéré comme pratiquement incom-

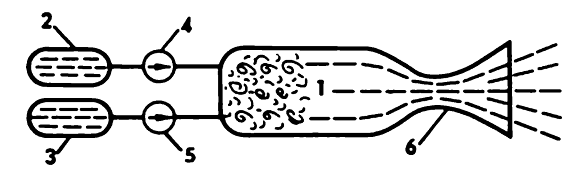


Fig. 10-41.

pressible, la compression des constituants liquides du mélange combustible peut être prise pour une compression isochore et, la densité du liquide étant beaucoup plus grande que celle des gaz de combustion, l'isochore *1-2* est confondue avec l'axe des ordonnées sur la fig. 10-42. L'isobare *2-3* correspond à la fourniture de chaleur dans la chambre de combustion et l'adiabatique *3-4* représente la détente des gaz dans la tuyère. L'isobare *4-1* (pression du milieu extérieur) forme le cycle.

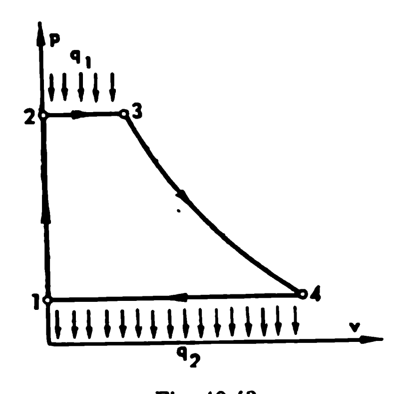


Fig. 10-42.

On voit donc, qu'en principe, le cycle d'une fusée à liquides est analogue à celui d'une fusée à propergol solide.

Le rendement thermique du cycle théorique de la fusée à liquides peut être calculé de la façon suivante.

La chaleur q_1 fournie dans la transformation isobare *2-3* est donnée par

$$q_1 = i_3 - i_2. \tag{10-89}$$

Il convient de souligner que dans le cas considéré nous supposons comme précédemment que les gaz de combustion sont des gaz parfaits dont la chaleur spécifique est invariable. Pourtant, la quantité de chaleur q_1 ne peut pas être calculée à l'aide de l'équation (10-13)

$$q_1 = c_p (T_3 - T_2),$$

puisque les constituants du mélange combustible sont introduits dans la chambre de combustion sous forme liquide à la température T_2, après quoi ils s'évaporent et entrent en réaction chimique. L'isobare *2-3* comporte donc un changement d'état du fluide moteur et, de ce fait, pour calculer la quantité de chaleur q_1, nous devons prendre, au lieu de l'équation (10-13), l'équation plus générale (10-89) qui tient compte de toutes les transformations subies par la substance sur cette isobare.

La quantité q_2 peut être déterminée par

$$q_2 = i_4 - i_1. \qquad (10\text{-}90)$$

L'expression générale pour le rendement thermique du cycle

$$\eta_{th} = 1 - \frac{q_2}{q_1}$$

peut être, compte tenu de (10-89) et (10-90), mise sous la forme

$$\eta_{th} = 1 - \frac{i_4 - i_1}{i_3 - i_2} \qquad (10\text{-}91)$$

ou, ce qui revient au même,

$$\eta_{th} = \frac{(i_3 - i_4) - (i_2 - i_1)}{(i_3 - i_1) - (i_2 - i_1)}. \qquad (10\text{-}92)$$

La différence des enthalpies $(i_2 - i_1)$ est équivalente au travail dépensé par les pompes *4* et *5* (fig. 10-41) pour élever la pression des constituants liquides du mélange combustible dans la transformation isochore *1-2* *. Puisque les volumes spécifiques du combustible et du comburant sont très petits, le travail dépensé pour leur compression est négligeable par rapport à la chaleur dégagée lors de la combustion. La quantité $(i_2 - i_1)$ figurant dans l'équation (10-92) peut donc être négligée. Ceci étant, la relation (10-92) donnant le rendement thermique du moteur-fusée à liquides devient:

$$\eta_{th} \approx \frac{i_3 - i_4}{i_3 - i_1}. \qquad (10\text{-}93)$$

Etant donné que la différence des enthalpies $(i_3 - i_4)$ se transforme en énergie cinétique des gaz de combustion au cours de leur échappement de la tuyère, on a en vertu de l'équation (8-8) (on néglige la vitesse des gaz de combustion à l'entrée de la tuyère):

$$i_3 - i_4 = \frac{w^2}{2}, \qquad (10\text{-}94)$$

w étant la vitesse avec laquelle les gaz sont éjectés de la tuyère de la fusée.

---

* Il est évident que

$$i_1 = m i_1^{\text{combus}} + (1 - m)\, i_1^{\text{combur}},$$

et

$$i_2 = m i_2^{\text{combus}} + (1 - m)\, i_2^{\text{combur}},$$

les indices « combus » et « combur » se rapportant respectivement au combustible et au comburant et m étant la fraction massique du combustible dans le mélange combustible.

Compte tenu de cette dernière relation, on déduit de l'équation (10-93) l'expression suivante du rendement thermique du moteur-fusée à liquides

$$\eta_{th} = \frac{w^2}{2(i_3 - i_1)}. \tag{10-95}$$

Les moteurs-fusées à liquides sont largement utilisés dans la technique des engins et des fusées et parfois dans l'aviation.

Considérons maintenant les cycles des moteurs-fusées nucléaires ou atomiques *.

L'un des schémas possibles du propulseur nucléaire est représenté sur la fig. 10-43. Le fluide moteur se trouvant à l'état liquide dans le réservoir *1* est refoulé, au moyen de la pompe *2*, à travers la zone active du réacteur nucléaire *3* où il reçoit de la chaleur à pression constante. Depuis le réacteur nucléaire, le fluide propulseur gazeux

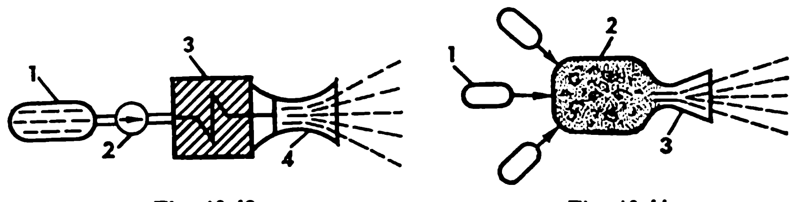


Fig. 10-43. Fig. 10-44.

est envoyé dans la tuyère *4* où il se détend et ensuite s'écoule dans le milieu extérieur. De ce qui vient d'être dit il résulte que le cycle du propulseur nucléaire est thermodynamiquement analogue au cycle du moteur-fusée à liquides, et, par conséquent, le rendement thermique du cycle de la fusée nucléaire est déterminé, de même que celui du moteur-fusée à liquides, par l'équation (10-95).

Un autre schéma possible du propulseur nucléaire est représenté sur la fig. 10-44. Ici, le fluide moteur liquide, contenant en suspension ou sous forme d'un autre mélange le combustible nucléaire (l'uranium-235 ou le plutonium), est amené des réservoirs *1*, munis de dispositifs de protection contre une réaction en chaîne, dans la chambre de « combustion ». La masse du combustible nucléaire dans la chambre étant supérieure à la masse critique, il se produit une réaction en chaîne. La chaleur résultant de cette réaction échauffe le fluide propulseur qui subit une détente dans la tuyère *3* pour être ensuite éjecté dans le milieu extérieur. Le cycle thermodynamique d'un propulseur nucléaire de ce type est analogue à celui du propulseur atomique précédent.

Il est essentiel de souligner qu'à la différence des moteurs à réaction aérothermiques et des moteurs-fusées utilisant un combustible

---

* Les propulseurs nucléaires ne sont pas encore mis au point, mais la possibilité de leur réalisation est largement discutée dans les ouvrages spécialisés.

chimique, le fluide moteur évoluant dans les propulseurs nucléaires n'est pas un gaz résultant de la combustion du combustible. Cela signifie que dans le cas du propulseur nucléaire le fluide moteur peut être choisi uniquement à partir de considérations thermodynamiques.

De l'équation (8-29) donnant la vitesse d'écoulement d'un gaz parfait dans une tuyère *

$$w=\sqrt{2\frac{k}{k-1}p_1v_1\left[1-\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}\right]}$$

on obtient pour l'écoulement dans le vide (la pression dans l'espace cosmique peut être considérée comme étant pratiquement nulle), c'est-à-dire pour $p_2 = 0$ **

$$w=\sqrt{2\frac{k}{k-1}p_1v_1} \tag{10-96}$$

ou, ce qui revient au même,

$$w=\sqrt{2\frac{k}{k-1}\frac{\mu RT_1}{\mu}}. \tag{10-97}$$

Puisque μR est une grandeur constante, il résulte de cette relation que les vitesses d'éjection les plus élevées seront obtenues lorsqu'on utilise des gaz à faible poids atomique μ. De ce point de vue, le gaz le mieux choisi pour faire office de fluide moteur du propulseur atomique est l'hydrogène H_2 ($\mu = 2$) qui se dissocie aux températures élevées régnant dans la chambre de « combustion » du propulseur de ce type, en hydrogène atomique ($\mu = 1$).

Outre l'hydrogène, on peut envisager aussi l'emploi dans les propulseurs nucléaires d'autres fluides moteurs tels que l'hélium, la vapeur d'eau, les composés hydrogénés d'éléments légers.

Il est à remarquer que les propulseurs nucléaires, bien que de faible poussée par rapport aux moteurs-fusées à combustible chimique, peuvent fonctionner pendant un temps beaucoup plus grand (de plusieurs ordres de grandeur) que les fusées chimiques. Aussi, les fusées nucléaires pourront-elles être utilisées à l'avenir pour la propulsion des vaisseaux interplanétaires guidés. Pour le départ à partir de la Terre on devra, peut-être, avoir recours à des fusées chimiques, en utilisant le propulseur nucléaire pour le vol en dehors de l'attraction terrestre.

---

* Rappelons que cette équation est valable pour toutes les valeurs de (p_2/p_1) si le gaz s'écoule dans une tuyère de Laval.

** Pour le cas de l'écoulement adiabatique dans le vide ($p_2 = 0$), il résulte de l'équation (7-61) que $T_2 = 0$ K, c'est-à-dire que la température des gaz à la sortie de la tuyère est égale au zéro absolu. Cela signifie que l'enthalpie du gaz est entièrement transformée en énergie cinétique du gaz en écoulement.

CHAPITRE 11

CYCLES MOTEURS DE LA VAPEUR D'EAU

Les centrales thermiques modernes sont équipées essentiellement d'installations motrices à vapeur. Les installations thermiques motrices utilisant en qualité de fluide moteur la vapeur d'eau présentent toute une série de particularités et d'avantages par rapport aux installations motrices fonctionnant avec un fluide moteur gazeux.

Le fluide moteur le plus couramment utilisé dans les cycles moteurs des vapeurs est l'eau, en raison de son faible prix de revient et de son omniprésence. Les exigences spécifiques auxquelles doivent satisfaire les fluides moteurs dans les installations motrices à vapeur sont énoncées au par. 11-1, en partant de l'analyse des procédés permettant d'améliorer l'efficacité des cycles de ces installations. Pour l'instant, signalons seulement qu'il est souhaitable qu'à la pression atmosphérique et à la température ordinaire le fluide moteur se trouve à l'état liquide.

11-1. Cycle de Carnot

L'utilisation d'un fluide moteur qui change d'état physique au cours du cycle permet de réaliser dans la pratique un cycle de Carnot.

Rappelons que le cycle de Carnot se compose de deux adiabatiques et de deux isothermes. La réalisation pratique des transformations adiabatiques ne pose pas de difficultés particulières. Les écarts que la détente et la compression adiabatiques réelles présentent par rapport à l'isentropique à cause de l'irréversibilité des écoulements entraînent, bien sûr, une diminution du rendement thermique du cycle, mais cette diminution n'est pas très grande.

La réalisation pratique des échanges de chaleur à température constante dans les installations motrices à gaz soulève des difficultés insurmontables. Nous avons vu au par. 7-9 et au chap. 10 que pour rendre les transformations réelles aussi proches que pos-

sible des transformations isothermes, on a recours à une compression multiétagée de l'air avec refroidissement intermédiaire (dans les compresseurs) et à une fourniture fractionnée de chaleur (dans les installations de turbines à gaz).

Il en va autrement dans les cycles moteurs de la vapeur.

S'agissant de l'écoulement d'un fluide, la transformation la plus facile à réaliser pour assurer les échanges de chaleur est la transformation isobare. Les conditions de réalisation de la transformation isobare à température constante ont été étudiées plus haut. C'est le passage d'un corps pur de l'état gazeux à l'état liquide. En effet, à l'intérieur du domaine d'existence d'un corps sous deux phases, les isobares sont confondues avec les isothermes; par conséquent, la transformation isobare d'apport de chaleur à la vapeur humide (c'est-à-dire la vaporisation), ainsi que la transformation isobare d'emprunt de chaleur à la vapeur humide (c'est-à-dire la condensation), les deux étant facilement réalisables en pratique, sont en même temps des transformations isothermes. Cela signifie que si l'on utilise la vapeur humide en qualité de fluide moteur et qu'on lui fasse décrire un cycle composé de deux adiabatiques et de deux isobares (qui sont en même temps des isothermes), on obtiendra bien un cycle de Carnot.

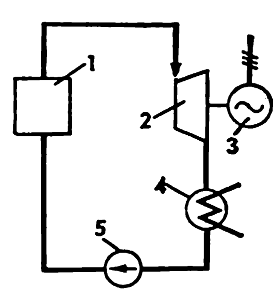


Fig. 11-1.

La fig. 11-1 représente schématiquement une installation motrice permettant de réaliser un cycle de Carnot avec de la vapeur humide. La vapeur d'eau humide caractérisée par une faible valeur de son titre x est introduite dans la chaudière *1*. Grâce à la combustion du combustible (charbon, mazout, gaz naturel, etc.) dans le foyer de la chaudière, la vapeur humide reçoit de la chaleur si bien que son titre x s'élève jusqu'à des valeurs proches de l'unité. L'apport de chaleur à la vapeur dans la chaudière a lieu sous la pression constante p_1 et à la température constante T_1.

Depuis la chaudière la vapeur est amenée dans la turbine à vapeur *2*. En se détendant dans la turbine, le flux de vapeur acquiert une énergie cinétique importante. Dans l'aubage mobile de la turbine cette énergie se transforme en énergie cinétique de rotation de la roue de turbine et ensuite, en énergie électrique grâce à la génératrice électrique *3* entraînée par la turbine.

A l'échappement de la turbine, la vapeur humide est caractérisée par une pression p_2 et par une température T_2 correspondant à cette pression. La vapeur détendue est envoyée dans le condenseur *4* qui est un échangeur dans lequel la vapeur cède de la chaleur à l'eau de refroidissement et se condense, de sorte que son titre diminue.

L'emprunt de chaleur à la vapeur dans le condenseur a lieu à pression constante.

Après le condenseur, la vapeur humide est introduite dans le compresseur *5* où elle subit une compression adiabatique jusqu'à la pression p_1. Après la compression, la vapeur humide est renvoyée dans la chaudière si bien que le cycle de son évolution se ferme.

Ainsi, dans une partie du cycle, depuis la sortie du compresseur jusqu'à l'entrée de la turbine, la pression du fluide moteur est égale à p_1 et dans l'autre partie du cycle, depuis la sortie de la turbine jusqu'à l'entrée du compresseur, à p_2; bien entendu, les pertes hydrauliques inhérentes à l'écoulement de la vapeur dans les tuyauteries entraînent une certaine diminution de pression de la vapeur le long de l'écoulement mais, en première approximation, on peut les négliger.

Le cycle que nous venons d'examiner est représenté dans les diagrammes *p-v* et *T-s* de la fig. 11-2.

La chaleur q_1 est fournie à la vapeur dans la chaudière suivant l'isobare-isotherme *4-1*, la détente de la vapeur dans la turbine

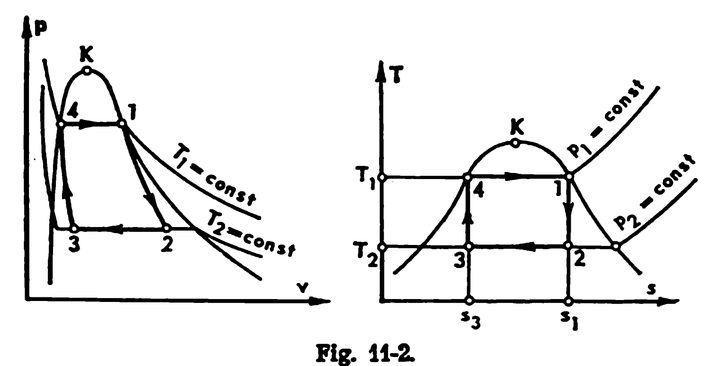


Fig. 11-2.

se fait suivant l'adiabatique *1-2*, la chaleur q_2 est cédée par la vapeur dans le condenseur le long de l'isobare-isotherme *2-3* et la compression de la vapeur dans le compresseur est réalisée suivant l'adiabatique *3-4*. Lors de la détente adiabatique à partir de l'état situé voisin de la courbe limite de droite, le titre de la vapeur diminue; lors de la compression adiabatique au voisinage de la courbe limite de gauche l'humidité de la vapeur augmente. L'enlèvement de chaleur à la vapeur dans le condenseur doit se poursuivre jusqu'à l'instant où la vapeur arrive à un état défini par la condition suivante: lors de la compression adiabatique à partir de l'état *3* caractérisé par la pression p_2 jusqu'à la pression p_1, l'état final du fluide moteur ne doit pas se situer en dehors de la zone de saturation.

Le rendement thermique d'un cycle de Carnot décrit par la vapeur humide ou par tout autre fluide moteur est défini par l'équation (3-32):

$$\eta_{th} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Le cycle réel décrit par la vapeur humide et formé de deux isobares-isothermes et de deux adiabatiques est représenté conventionnellement dans le diagramme *T-s* de la fig. 11-3 en tenant compte des pertes irréversibles par frottement accompagnant la détente de la vapeur dans la turbine et sa compression dans le compresseur. Dans ce diagramme, s_2-s_1 représente l'augmentation d'entropie de la vapeur au cours de la détente adiabatique due au frottement, s_4-s_3 l'augmentation d'entropie de la vapeur lors de sa compression dans le compresseur.

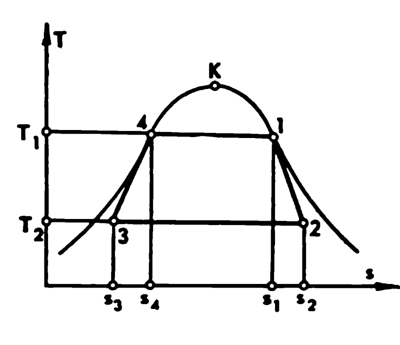


Fig. 11-3.

De ce qui précède on peut conclure qu'un cycle de Carnot avec de la vapeur humide est parfaitement réalisable. Puisque la température critique de l'eau est relativement peu élevée (374,15 °C), l'intervalle entre la température inférieure (de l'ordre de 25 °C) et la température supérieure (340 à 350 °C au plus) du cycle n'est pas grand non plus, étant donné que lorsqu'on s'approche davantage du point critique, la longueur de la partie isobare-isotherme *4-1* diminue brusquement et, par conséquent, les parties non isentropiques *1-2* et *3-4*, qui font baisser le rendement thermique du cycle, commencent à jouer un rôle relativement plus grand ; le coefficient de remplissage du cycle décroît (fig. 11-3). Cependant, même dans cet intervalle relativement étroit entre les températures extrêmes, la valeur de η_{th} pour un cycle de Carnot réversible décrit par la vapeur humide s'avère assez élevée :

$$\eta_{th} = 1 - \frac{25 + 273,15}{350 + 273,15} = 0,52.$$

Toutefois, étant donné les conditions de fonctionnement réelles des installations thermiques motrices, la réalisation de ce cycle ne présente pas d'intérêt pratique parce que les organes des turbines et des compresseurs traversés par le fluide moteur, en l'occurrence de la vapeur humide, i.e. un flux de vapeur saturée séche avec des gouttelettes d'eau en suspension, devraient travailler dans des conditions très dures, l'écoulement du fluide serait imparfait au point de vue de l'aérodynamique et le rendement interne relatif $\eta_{i.rel.}$ de ces machines serait réduit.

Par conséquent, le rendement interne absolu du cycle

$$\eta_i = \eta_{th}\eta_{i.rel.}$$

serait assez médiocre.

De plus, le compresseur destiné à la compression d'une vapeur humide caractérisée par de faibles pressions et par des volumes

spécifiques élevés est assez encombrant, peu commode à l'usage et nécessitant une grande dépense d'énergie pour être entraîné.

Pour toutes ces raisons, le cycle de Carnot mettant en œuvre la vapeur humide n'a pas trouvé d'applications pratiques.

11-2. Cycle de Rankine

Les inconvénients d'une installation motrice fonctionnant avec de la vapeur humide suivant un cycle de Carnot peuvent être éliminés en partie si l'enlèvement de chaleur à la vapeur humide est réalisé dans le compresseur jusqu'à la condensation complète de toute la vapeur.

Dans ce dernier cas, on comprime de la pression p_2 à la pression p_1 non pas de la vapeur humide de faible densité mais de l'eau liquide. Par rapport au volume spécifique de la vapeur humide au point *3* (voir diagramme *T-s* de la fig. 11-2) le volume spécifique de l'eau est très petit et la compressibilité de celle-ci est négligeable devant celle de la vapeur humide. Le déplacement de l'eau du condenseur dans la chaudière et, en même temps, l'augmentation de sa pression peuvent être réalisés non pas à l'aide de compresseurs mais au moyen de pompes, c'est-à-dire de machines de faible encombrement, de construction simple et qui n'exigent pour être entraîné que peu d'énergie.

Un tel cycle a été proposé vers le milieu du siècle passé, presque simultanément, par l'ingénieur et physicien écossais W. Rankine et par R. Clausius; on l'appelle habituellement cycle de Rankine. Le schéma d'une installation motrice fonctionnant suivant le cycle de Rankine est analogue à celui de la fig. 11-1, à cette différence près que dans le cycle de Rankine l'organe *5* n'est pas un compresseur de vapeur humide mais une pompe à eau.

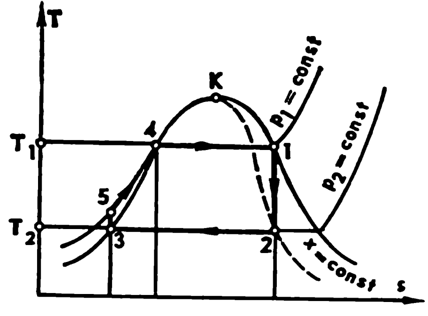


Fig. 11-4.

Le cycle de Rankine est représenté dans le diagramme *T-s* par la fig. 11-4. La vapeur humide subit dans le condenseur une condensation complète suivant l'isobare p_2 = const (point 3 sur la fig. 11-4). Ensuite, l'eau est comprimée par la pompe à partir de la pression p_2 jusqu'à la pression p_1; cette transformation adiabatique est figurée dans le diagramme *T-s* par le segment vertical *3-5*.

La longueur du segment *3-5* sur le diagramme *T-s* est très petite; nous avons vu au chap. 6 que dans le domaine liquide les isobares du diagramme *T-s* étaient très proches l'une de l'autre. De ce fait, la compression isentropique de l'eau à la température de 25 °C

depuis la pression de saturation de 3,1 kPa (0,032 kgf/cm²) jusqu'à la pression de 29 400 kPa (300 kgf/cm²) n'entraîne qu'une augmentation de température de l'eau ne dépassant pas 1 °C si bien qu'on peut considérer, avec une bonne approximation, que dans le domaine liquide les isobares de l'eau sont pratiquement confondues avec la courbe limite de gauche. Aussi, dans le diagramme *T-s* du cycle de Rankine les isobares sont-elles souvent confondues avec la courbe limite de gauche dans le domaine liquide.

La petite longueur du segment *3-5* de l'adiabatique témoigne du faible travail dépensé par la pompe pour la compression de l'eau.

Rappelons qu'au par. 7-9 il a été montré, relativement à la compression du gaz dans le compresseur, que le travail dépensé pour la compression proprement dite du gaz de la pression p_2 jusqu'à la pression p_1 est déterminé par la relation (7-188) qui s'écrit pour 1 kg de fluide moteur sous la forme

$$l_{2\text{-}1} = \int_{v(p_2)}^{v(p_1)} p\,dv$$

[comme $v(p_1) < v(p_2)$, on a $l_{2-1} < 0$], tandis que le travail dépensé pour la réalisation de tout le cycle du compresseur (autrement dit, le travail technique de compression) est donné par la relation (7-195a):

$$l = -\int_{p_2}^{p_1} v\,dp.$$

Rappelons aussi que dans le cas de la compression adiabatique on a d'après l'équation (8-15)

$$l = -(i_{\text{sor}} - i_{\text{ent}}),$$

i_{sor} et i_{ent} étant l'enthalpie du gaz respectivement à la sortie (pression p_1) et à l'entrée (pression p_2) du compresseur.

Les équations (7-188) et (7-195a) ne dépendent pas de la nature du flüide à comprimer; de toute évidence, on peut parfaitement les appliquer au cas de la compression du fluide par une pompe.

En première approximation, suffisante pour les calculs d'ingénieur, l'eau peut être considérée comme un fluide incompressible (v_{eau} = const, c'est-à-dire $dv_{\text{eau}} = 0$) et donc

$$l_{\text{com}} = 0.$$

Quant au travail technique de la pompe, en sortant la grandeur v_{eau} de sous le signe somme dans l'équation (7-195a), on obtient:

$$l_{\text{pom}} = -v_{\text{eau}}(p_1 - p_2) \tag{11-1}$$

(le signe moins montre que ce travail doit être fourni à la pompe de l'extérieur).

Le travail technique accompli par la pompe au cours de la compression de l'eau est très faible: si l'eau est comprimée, par exemple, de la pression $p_2 =$ = 3,1 kPa (0,032 kgf/cm²) jusqu'à la pression $p_1 =$ 49 030 kPa (500 kgf/cm²), le calcul d'après l'équation (11-1) donne

$$l_{\text{pom}} = 49{,}0 \text{ kJ/kg } (11{,}7 \text{ kcal/kg})^*.$$

---

* Signalons à titre de comparaison que le travail nécessaire pour la compression d'un gaz parfait dans le même intervalle de pression est plusieurs fois plus grand [par exemple, pour un gaz parfait de k = 1,4 et R = 490 J/(kg·K), le travail de compression vaut 5 380 kJ/kg (1 285 kcal/kg)].

Le même résultat peut être obtenu à l'aide de l'équation (8-15). A cet effet, il est nécessaire de trouver, au moyen d'un diagramme i-s ou des tables des propriétés thermodynamiques de la vapeur d'eau, la différence des enthalpies de l'eau correspondant, pour une ligne isentropique donnée, aux pressions p_1 et p_2.

L'eau soumise à la pression p_1 est refoulée par la pompe dans la chaudière où elle reçoit de la chaleur suivant l'isobare p_1 = const. Dans la chaudière, l'eau est d'abord portée à la température d'ébullition (la partie *5-4* de l'isobare p_1 = const de la fig. 11-4). Ensuite, la température d'ébullition étant atteinte, c'est la vaporisation qui commence (la partie *4-1* de l'isobare p_1 = const de la fig. 11-4). La vapeur saturée sèche obtenue dans la chaudière est introduite dans la turbine où elle se détend suivant l'adiabatique *1-2*. La vapeur humide détendue est renvoyée dans le condenseur si bien que le cycle se ferme.

Au point de vue du rendement thermique, le cycle de Rankine est moins avantageux que le cycle de Carnot représenté sur la fig. 11-2 puisque le coefficient de remplissage (de même que la température moyenne à laquelle est fournie la chaleur) y est plus faible. Néanmoins, si l'on tient compte des conditions réelles de réalisation du cycle, et plus précisément du fait que l'irréversibilité de la compression de l'eau influe sur le rendement global du cycle beaucoup plus faiblement que celle de la compression de la vapeur, on arrive à la conclusion que le cycle de Rankine est plus économique que le cycle de Carnot correspondant décrit par la vapeur humide. De plus, le remplacement du compresseur encombrant destiné à la compression de la vapeur humide, par une pompe à eau plus compacte permet de réduire de façon appréciable le prix de l'installation motrice et de simplifier son exploitation.

Etant donné ces circonstances, le rendement interne global aura à peu près la même valeur pour les deux cycles comparés.

Pour augmenter le rendement thermique du cycle de Rankine, on a recours à une *surchauffe de la vapeur* dans un organe spécial de la chaudière appelé *surchauffeur* (*SV* sur la fig. 11-5) où la vapeur d'eau est portée à une température supérieure à celle de saturation pour une pression donnée p_1. Le cycle de Rankine à surchauffe est représenté dans le diagramme T-s de la fig. 11-6. Dans ce cycle la température moyenne de l'apport de chaleur est plus grande que dans le cycle sans surchauffe, ce qui a pour effet d'augmenter le rendement thermique du cycle.

Comme le montre la fig. 11-6, dans le cycle à surchauffe la détente *1-2* de la vapeur dans la turbine, qui est réalisée jusqu'à la même pression p_2 que précédemment se termine à l'intérieur du domaine à deux phases pour des valeurs du titre plus élevées que dans le cycle de la fig. 11-4. Grâce à cela, les conditions de fonctionnement de la partie de la turbine traversée par le fluide moteur deviennent moins dures et, par conséquent, le rendement interne relatif $\eta_{i.rel.}$ de la turbine et le rendement interne η_i du cycle augmentent. Quant

à la valeur de η_i du cycle à surchauffe, son accroissement est dû aussi bien à celui de η_{th} qu'à celui de $\eta_{i.rel.}$.

Le cycle de Rankine à surchauffe est le cycle principal suivant lequel fonctionnent les centrales thermiques modernes.

La chaleur (q_1) fournie au fluide moteur pendant le cycle est représentée dans le diagramme *T-s* de la fig. 11-6 par l'aire *a-3-5-4-6-*

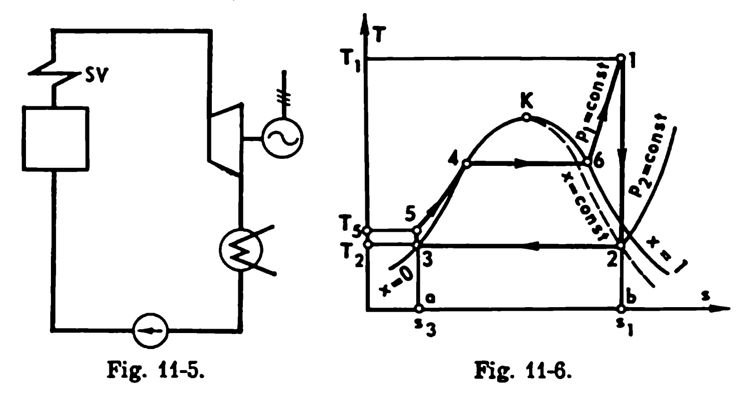


Fig. 11-5. Fig. 11-6.

1-b-a, la chaleur cédée (q_2) par l'aire *a-3-2-b-a*, et le travail développé au cours du cycle par l'aire *3-5-4-6-1-2-3*.

Puisque les échanges de chaleur se font dans le cycle de Rankine suivant des isobares et puisque nous savons par ailleurs que dans une transformation isobare la quantité de chaleur fournie (ou cédée) est égale à la différence des enthalpies du fluide moteur au début et à la fin de la transformation, on peut écrire pour le cycle de Rankine

$$q_1 = i_1 - i_5 \tag{11-2}$$

et

$$q_2 = i_2 - i_3 \tag{11-3}$$

(les indices affectant la grandeur i correspondent aux états du fluide moteur représentés sur la fig. 11-6).

Dans ces relations, i_1 est l'enthalpie de la vapeur d'eau surchauffée à la sortie de la chaudière * (à la pression p_1 et la température T_1) ; i_5 l'enthalpie de l'eau à l'entrée de la chaudière, c'est-à-dire à la sortie de la pompe (à la pression p_1 et la température T_5) ; i_2 l'enthalpie de la vapeur humide à l'échappement de la turbine, c'est-à-dire à l'entrée du condenseur (à la pression p_1 et le titre x) et i_3 l'enthalpie de l'eau sortant du condenseur (elle est égale à l'enthalpie de l'eau i', sur la courbe de saturation à la température de saturation T_2 qui est déterminée d'une manière univoque par la pression p_2).

* Nous supposons, pour simplifier, qu'entre la chaudière et la turbine, la pression et la température de la vapeur restent invariables. En réalité, la pression et la température de la vapeur baissent légèrement à cause de la résistance hydraulique de la tuyauterie et des pertes de chaleur inévitables.

En tenant compte de ces relations, l'expression générale du rendement thermique du cycle

$$\eta_{th}=\frac{q_1-q_2}{q_1}$$

appliquée à un cycle de Rankine réversible devient

$$\eta_{th}=\frac{(i_1-i_5)-(i_2-i_3)}{i_1-i_5}. \qquad (11\text{-}4)$$

Cette équation peut être écrite sous la forme:

$$\eta_{th}=\frac{(i_1-i_2)-(i_5-i_3)}{i_1-i_5}. \qquad (11\text{-}4a)$$

La différence $(i_1 - i_2)$ représente la variation d'enthalpie disponible qui est transformée en énergie cinétique du fluide moteur en écoulement et ensuite en travail dans la turbine. Quant à la différence $(i_5 - i_3)$, elle exprime, conformément à la relation (8-15), le travail technique de la pompe. Ainsi, le travail développé dans le cycle peut être considéré comme étant égal à la différence entre le travail obtenu dans la turbine et le travail dépensé pour l'entraînement de la pompe.

Convenons de désigner ici et plus loin

$$l_{tur}^{théor}=i_1-i_2 \qquad (11\text{-}5)$$

et

$$l_{pom}^{théor}=i_5-i_3, \qquad (11\text{-}6)$$

alors

$$l_{cy}^{rév}=l_{tur}^{théor}-l_{pom}^{théor}, \qquad (11\text{-}7)$$

les indices « théor » et « rév » indiquent que les grandeurs qu'ils affectent caractérisent un cycle théorique réversible faisant abstraction des pertes dues à l'irréversibilité des transformations réelles.

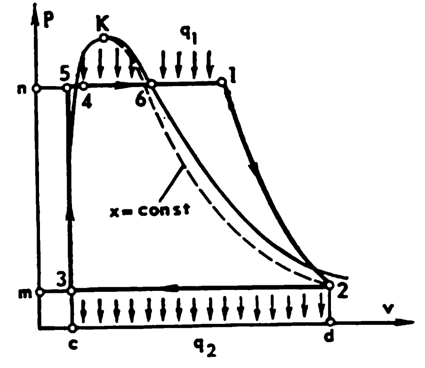


Fig. 11-7.

On ne doit pas confondre la valeur de $l_{tur}^{théor}$ avec le travail fourni par la détente et $l_{pom}^{théor}$ avec le travail de compression dans le cycle. La fig. 11-7 représente le cycle de Rankine dans le diagramme *p-v* (les notations sont celles de la fig. 11-6). Dans ce diagramme, la transformation *5-4-6-1* est une isobare p_1 = const suivant laquelle la chaleur est fournie au fluide moteur, la transformation *1-2* une adiabatique de détente de la vapeur dans la turbine, la transformation *2-3* une isobare p_2 = const suivant laquelle le fluide moteur cède sa chaleur dans le condenseur et enfin la transformation *3-5* une adiabatique de compression de l'eau dans la pompe (étant donné la très faible compressibilité

de l'eau, cette adiabatique se confond pratiquement avec l'isochore). On voit sur ce diagramme que le travail développé au cours de la détente est représenté par l'aire *c-5-1-2-d-c*, le travail de compression par l'aire *c-3-2-d-c* et le travail du cycle par l'aire *1-2-3-5-1*.

Quant aux valeurs de $l_{tur}^{théor} = i_1 - i_2$ et $l_{pom}^{théor} = i_5 - i_3$, elles sont représentées dans le diagramme *p-v* de la manière suivante. La différence $(i_1 - i_2)$ est figurée par l'aire *1-2-m-n-1*, en vertu de l'équation (8-15), la différence $(i_5 - i_3)$ par l'aire *5-3-m-n-5* en vertu de l'équation (7-195a). Il en résulte que le travail du cycle, qui est égal à la différence entre $l_{tur}^{théor}$ et $l_{pom}^{théor}$, est représenté par l'aire *1-2-3-5-1*.

En tenant compte de l'équation (11-1) donnant le travail technique de la pompe

$$i_5 - i_3 = v_{eau}(p_1 - p_2), \tag{11-8}$$

on peut transcrire la relation (11-4a) sous la forme

$$\eta_{th} = \frac{(i_1 - i_2) - v_{eau}(p_1 - p_2)}{i_1 - i_5}. \tag{11-9}$$

Les équations (11-4a) ou (11-9) permettent de déterminer, au moyen d'un diagramme *i-s* ou de tables des propriétés thermodynamiques de l'eau et de la vapeur d'eau, la valeur du rendement thermique du cycle réversible de Rankine à partir des valeurs connues des paramètres de la vapeur dits initiaux (c'est-à-dire, des paramètres de la vapeur à l'admission de la turbine) pour p_1 et T_1 et la pression de la vapeur dans le condenseur.

Si, par exemple, la vapeur est admise dans la turbine sous une pression p_1 = 16 670 kPa (170 kgf/cm²) et à la température T_1 = 550 °C, tandis que la pression de la vapeur dans le condenseur est maintenue égale à p_2 = 4 kPa (0,04 kgf/cm²), le rendement thermique η_{th} du cycle de Rankine se calcule de la manière suivante. Dans les tables des propriétés thermodynamiques de l'eau et de la vapeur d'eau nous trouvons * que l'enthalpie de la vapeur aux caractéristiques indiquées ci-dessus vaut i_1 = 3438 kJ/kg (821,2 kcal/kg) et son entropie s_1 = 64 619 kJ/(kg·K) [1,5434 kcal/(kg·K)]. Au moyen d'un diagramme *i-s* (ou par le calcul) on détermine la valeur de l'enthalpie i_2 pour la vapeur humide à la pression p_2 = 4 kPa (0,04 kgf/cm²) et pour la même valeur de l'entropie que celle correspondant au point *1* (dans la transformation réversible, l'adiabatique de détente se confond avec l'isentropique). Cette valeur est i_2 = 1945 kJ/kg (464,5 kcal/kg).

L'enthalpie de l'eau sur la courbe de saturation à la pression p_2 = 4 kPa (0,04 kgf/cm²) est égale à i_3 = 120 kJ/kg (28,7 kcal/kg). L'entropie de l'eau dans cet état vaut 0,4178 kJ/(kg·K) [0,0998 kcal/(kg·K)]. D'après les tables des propriétés de l'eau et de la vapeur d'eau, on trouve la valeur de l'enthalpie de l'eau

---

* L'exemple considéré se rapporte à une installation de turbine à vapeur réelle dont les paramètres intiaux sont: p_1 = 170 kgf/cm² et T_1 = 550 °C pour une pression p_2 = 0,04 kgf/cm² dans le condenseur. Aussi, les valeurs de i et s utilisées dans les calculs ont-elles été prises dans les tables des propriétés thermodynamiques de l'eau et de la vapeur d'eau établies pour des valeurs arrondies des pressions exprimées en kgf/cm² [dans les tables actuelles des propriétés de l'eau et de la vapeur d'eau les valeurs de i et s sont données en kcal/kg et kcal/(kg·K)] et ensuite ont été converties en unités SI. Ce qui vient d'être dit s'applique aussi à l'exemple numérique considéré au par. 11-3.

au point *5*, à la sortie de la pompe, pour la pression de 16 670 kPa (170 kgf/cm²) et la même valeur de l'entropie que celle au point *3* : $i_5 = 137$ kJ/kg (32,7 kcal/kg) (la température de l'eau dans ce cas est $T_5 = 29$ °C).

Ainsi, $i_1 - i_2 = 1493$ kJ/kg (356,7 kcal/kg) ; $i_5 - i_3 = 17$ kJ/kg (4,0 kcal/kg) ; $i_1 - i_5 = 3301$ kJ/kg (788,5 kcal/kg). En portant ces valeurs dans l'équation (11-4a), on obtient la valeur du rendement thermique pour le cycle réversible de Rankine considéré $\eta_{th} = 0{,}46$. Indiquons à titre de comparaison que le rendement thermique d'un cycle de Carnot réversible décrit entre les mêmes températures (550 °C et 28,6 °C) est $\eta_{th}^{cy.C.r.} = 0{,}63$, c'est-à-dire sensiblement plus élevé que celui du cycle réversible de Rankine.

La fig. 11-8 représente le cycle de Rankine dans le diagramme *i-s* (les notations sont celles des diagrammes *T-s* et *p-v* des fig. 11-6 et 11-7). Il est évident qu'en vertu de l'équation (11-4a), la différence des ordonnées des points *1* et *2* correspond dans ce diagramme au travail produit par la turbine, des points *5* et *3* au travail dépensé dans la pompe, des points *1* et *5* à la chaleur q_1 fournie au cours du cycle et des points *2* et *3* à la chaleur cédée q_2.

Fig. 11-8.

Si l'on néglige le travail $i_5 - i_3$ de la pompe, étant donné que sa valeur est très petite par rapport à la variation d'enthalpie $i_1 - i_2$ utilisée dans la turbine, autrement dit, si l'on pose $i_3 \approx i_5$, l'équation (11-4a) peut être écrite sous la forme :

$$\eta_{th} \approx \frac{i_1 - i_2}{i_1 - i_3}. \quad (11\text{-}10)$$

Cette relation convient parfaitement aux calculs d'estimation des cycles des installations motrices à vapeur de basse pression. La valeur du travail de la pompe ne peut pas être négligée dans les calculs des installations à haute pression.

Etudions maintenant la dépendance du rendement thermique du cycle de Rankine à l'égard des paramètres de la vapeur d'eau.

Pour les mêmes valeurs des paramètres initiaux (p_1 et T_1), l'abaissement de la pression p_2 dans le condenseur aura pour effet d'augmenter la valeur de η_{th} : puisque dans le domaine à deux phases la pression est liée univoquement à la température, la diminution de p_2 entraîne celle de la température T_2 à laquelle le fluide moteur cède de la chaleur, l'intervalle de température du cycle se trouve ainsi élargi et le rendement thermique du cycle s'accroît.

Le mode de variation de η_{th} en fonction de la pression p_2 est illustré par la courbe de la fig. 11-9. Cette courbe est construite pour le cycle étudié plus haut qui est caractérisé par les paramètres

initiaux de la vapeur d'eau p_1 = 16 670 kPa (170 kgf/cm²) et T_1 = = 550 °C, les valeurs de η_{th} étant calculées d'après l'équation (11-4a).

Dans les installations motrices à vapeur modernes, la pression p_2 régnant dans le condenseur est généralement déterminée par la température de l'eau de refroidissement et est comprise entre 3,5 et 4 kPa (0,035 et 0,040 kgf/cm²), la pression de 4 kPa (0,04 kgf/cm²) correspondant à la température de saturation T_2 = 28,6 °C. Une diminution ultérieure de la pression dans le condenseur n'est pas souhaitable pour

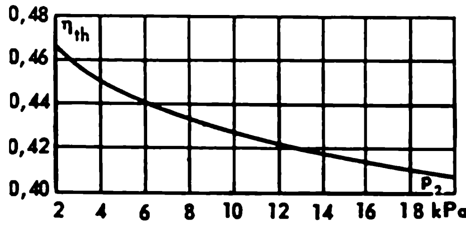


Fig. 11-9.

deux raisons. Premièrement, une dépression plus profonde augmenterait le volume spécifique de la vapeur arrivant dans le condenseur depuis la turbine et, par conséquent, les dimensions du condenseur et des derniers étages de la turbine. Deuxièmement, cette dépression ferait baisser la température de la vapeur humide dans le condenseur (à la pression de 3 kPa, la température de saturation de l'eau est égale à 23,8 °C et à la pression de 2 kPa à 17,2 °C) de sorte que la différence entre la température de la vapeur en cours de condensation et celle de l'eau de refroidissement * deviendrait trop petite, ce qui entraînerait une augmentation des dimensions du condenseur.

Toutefois, le rendement thermique du cycle de Rankine dépend, en tout premier lieu, des paramètres initiaux de la vapeur d'eau (p_1, T_1). Lorsque la température de surchauffe T_1 de la vapeur augmente pour la même valeur de la pression, le rendement thermique du cycle s'élève parce que la température moyenne de l'apport de chaleur au cours du cycle (fig. 11-10) devient plus grande. La figure 11-11 montre, à titre d'exemple, une courbe traduisant la variation du rendement thermique η_{th} avec la température T_1 pour un cycle de Rankine caractérisé par la pression initiale de la vapeur p_1 = 16 670 kPa (170 kgf/cm²) et la pression de la vapeur dans le condenseur p_2 = 4 kPa (0,04 kgf/cm²).

Si la température supérieure T_1 du cycle est supposée fixe, l'élévation de la pression p_1 de la vapeur entraîne aussi une augmentation du rendement thermique du cycle : plus la pression p_1 est forte,

---

* L'eau de refroidissement est amenée dans le condenseur depuis les rivières, étangs, réfrigérants atmosphériques, etc. Il est clair que la température de cette eau dépend des conditions climatiques et, en principe, peut varier suivant les saisons de 0 °C à 25 ou 30 °C.

plus le taux de remplissage du cycle est grand et plus est élevée la température moyenne de la chaleur fournie (fig. 11-12).

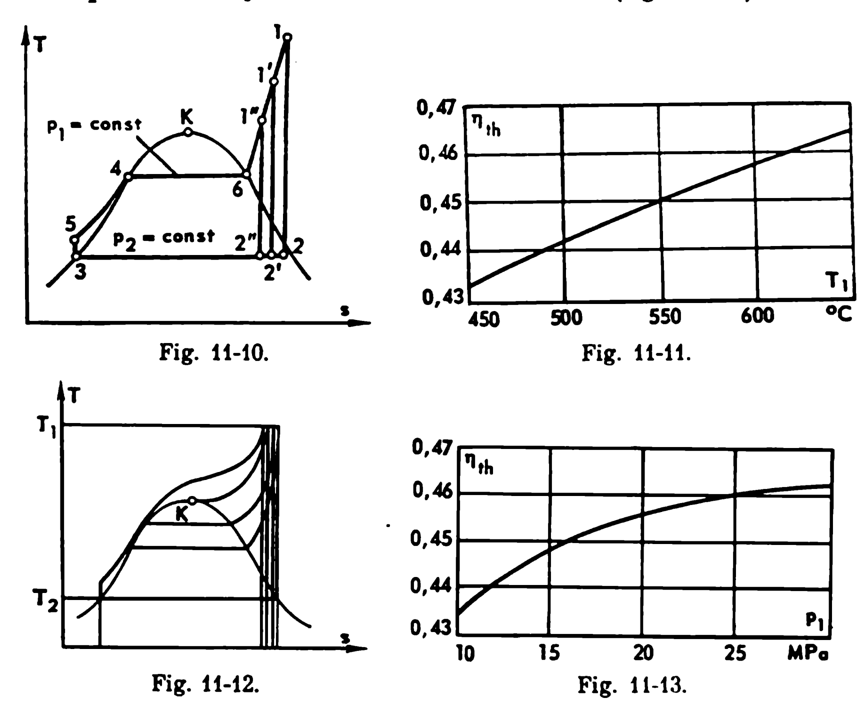


Fig. 11-10.

Fig. 11-11.

Fig. 11-12.

Fig. 11-13.

Or, l'élévation de la pression p_1 fait augmenter, pour la même température de surchauffe, l'humidité de la vapeur à l'échappement de la turbine, ce qui entraîne à son tour une diminution du rendement interne relatif $\eta_{i.rel.}$ de la turbine. Donc, en augmentant la pression initiale, on a intérêt à augmenter aussi la température de la vapeur à l'admission de la turbine. La fig. 11-13 représente la courbe de variation du rendement thermique η_{th} du cycle de Rankine en fonction de la pression initiale p_1, pour $T_1 = 550$ °C et $p_2 = 4$ kPa (0,04 kgf/cm²).

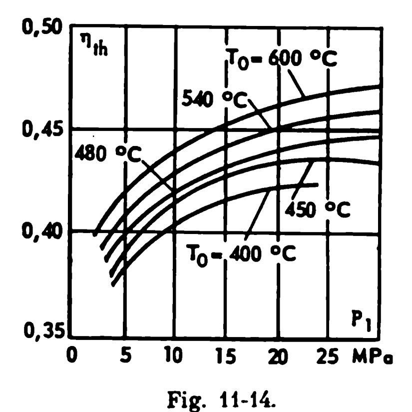


Fig. 11-14.

De ce qui vient d'être dit il découle de toute évidence que plus la pression p_1 et la température T_1 de la vapeur sont grandes, plus le rendement thermique du cycle de Rankine est élevé. La fig. 11-14 montre la variation de η_{th} du cycle de Rankine réversible en fonction de p_1 pour diverses valeurs de T_1.

On voit donc que pour améliorer le rendement thermique du cycle de Rankine, on doit, en principe, augmenter la valeur des paramètres initiaux de la vapeur.

Actuellement, les paramètres de base de la vapeur dans les centrales thermiques soviétiques sont : $p_1 = 23\ 500$ kPa (240 kgf/cm²) et $T_1 = 565$ °C. Il existe aussi des installations expérimentales utilisant la vapeur avec des paramètres plus élevés : une pression initiale $p_1 = 29\ 400$ kPa (300 kgf/cm²) et une température initiale $T_1 = 600$ à 650 °C.

L'accroissement des paramètres initiaux de la vapeur est limité par les propriétés mécaniques des métaux employés pour la construction : aux pressions et températures élevées les caractéristiques de résistance des aciers perlitiques deviennent insuffisantes, de sorte que ces aciers doivent être remplacés par des aciers austénitiques qui sont plus onéreux. Le rendement thermique du cycle subit dans ce cas un certain accroissement, mais le prix de l'installation s'élève, autrement dit, on économise sur le combustible en consommant davantage de métaux plus coûteux. A ce point de vue, il n'est pas raisonnable d'accroître les caractéristiques initiales de la vapeur, surtout pour les centrales thermiques situées dans des régions riches en combustible bon marché. Une analyse détaillée s'impose pour fixer la formule la plus économique.

11-3. Analyse du cycle de Rankine compte tenu des pertes irréversibles

Etudions le cycle réel de Rankine (cycle avec pertes irréversibles). Cette étude aura pour objet de mettre en évidence les organes de l'installation motrice équipée de turbine à vapeur, qui sont le siège des principales pertes, et d'évaluer, sur des exemples concrets, l'ordre de grandeur de ces pertes.

Prenons pour cette analyse le cycle de Rankine étudié au paragraphe précédent et qui se caractérise par les paramètres suivants de la vapeur d'eau : $p_1 = 16\ 670$ kPa (170 kgf/cm²) ; $T_1 = 550$ °C et $p_2 = 4$ kPa (0,04 kgf/cm²).

Le cycle réel de l'installation motrice à vapeur sera analysé par toutes les méthodes décrites au chap. 9 : la méthode des rendements, la méthode entropique et la méthode exoergique.

Commençons par analyser les pertes irréversibles du cycle de Rankine à l'aide de la *méthode des rendements*.

Avant tout, il convient de signaler les pertes irréversibles accompagnant l'écoulement de la vapeur à travers les organes de la turbine (le distributeur et les aubages) qui sont occasionnées par le frottement inévitable dans la couche limite et d'autres phénomènes hydrodynamiques.

Nous avons fait remarquer à maintes reprises que l'écoulement adiabatique avec frottement entraînait toujours un accroissement d'entropie. La détente adiabatique avec frottement, donc irréversible, a été représentée plus haut dans les diagrammes i-s et T-s de la fig. 8-12. Si la vapeur quittant la turbine est à l'état humide, la température à la fin de la détente irréversible ($T_{2\,\mathrm{irr}}$) sera la même que celle de la détente réversible (T_2), car la détente se fait dans les deux cas jusqu'à la même pression p_2 et pour un domaine à deux phases (la vapeur humide), l'isobare se confond avec l'isotherme. Cela résulte de l'examen de la fig. 11-15 qui représente, dans les diagrammes i-s et T-s, la détente réelle de la vapeur dans la turbine.

Si la détente de la vapeur dans la turbine se faisait de manière réversible (sans frottement, ni autres pertes), toute la variation d'enthalpie se transformerait en énergie cinétique et donc en travail de la turbine :

$$l_{\mathrm{tur}}^{\mathrm{théor}} = i_1 - i_2 ;$$

le travail développé par la détente réelle de la vapeur est moindre en raison des pertes irréversibles :

$$l_{\mathrm{tur}}^{\mathrm{réel}} = i_1 - i_{2\,\mathrm{irr}}. \qquad (11\text{-}11)$$

D'après l'équation (8-56), on a toujours

$$i_{2irr} > i_2$$

et, par conséquent,

$$l_{tur}^{réel} < l_{tur}^{théor}; \tag{11-12}$$

$$l_{tur}^{théor} - l_{tur}^{réel} = i_{2irr} - i_2 = \text{aire } 1\text{-}2\text{-}2irr\text{-}II\text{-}I \text{ (voir fig. 11-15)}.$$

Dans ce cas, le rendement interne relatif de la turbine à vapeur est donné par la relation

$$\eta_{i.rel.} = \frac{i_1 - i_{2irr}}{i_1 - i_2}. \tag{11-13}$$

La valeur du rendement interne relatif des grandes turbines à vapeur modernes de paramètres élevés atteint $\eta_{i.rel.}^{tur} = 0,85$ à $0,90$.

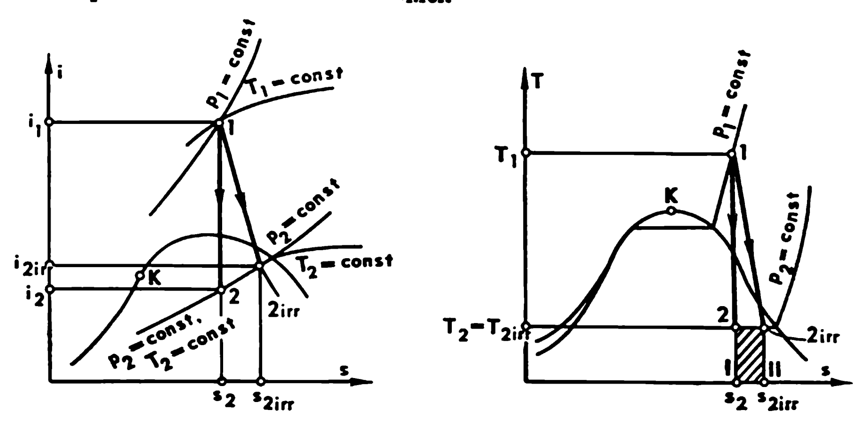


Fig. 11-15.

D'une façon analogue, le travail dépensé pour l'entraînement de la pompe dans le cycle sans pertes irréversibles est, d'après l'équation (11-6), égal à

$$l_{pom}^{théor} = i_5 - i_3,$$

et dans le cycle réel avec pertes irréversibles à

$$l_{pom}^{réel} = i_{5irr} - i_3$$

en outre, on a toujours

$$i_{5irr} > i_5$$

et, par conséquent,

$$l_{pom}^{réel} > l_{pom}^{théor},$$

car, comme on l'a vu au par. 9-3, le travail fourni à la pompe par une source extérieure dans le cycle sans pertes est toujours plus grand que celui qui serait dépensé pour la compression de la vapeur dans le cycle sans pertes.

La transformation adiabatique réelle que le fluide moteur subit dans la pompe et sa transformation réversible sont comparées dans les diagrammes *i-s* et *T-s* de la fig. 11-16.

En vertu de l'équation (9-13), le rendement interne relatif de la pompe est donné par:

$$\eta_{i.rel.}^{pom} = \frac{i_5 - i_3}{i_{5irr} - i_3}. \tag{11-14}$$

La valeur de $\eta_{i.\,rel.}^{pom}$ est généralement de l'ordre de 0,85 à 0,90, c'est-à-dire aproximativement égale à celle de $\eta_{i.\,rel.}^{tur}$.

Les pertes dans la pompe sont généralement négligées lors du calcul des pertes dues à l'irréversibilité des transformations dans l'installation: puisque l'augmentation d'enthalpie de l'eau dans la transformation *3-5* est très petite

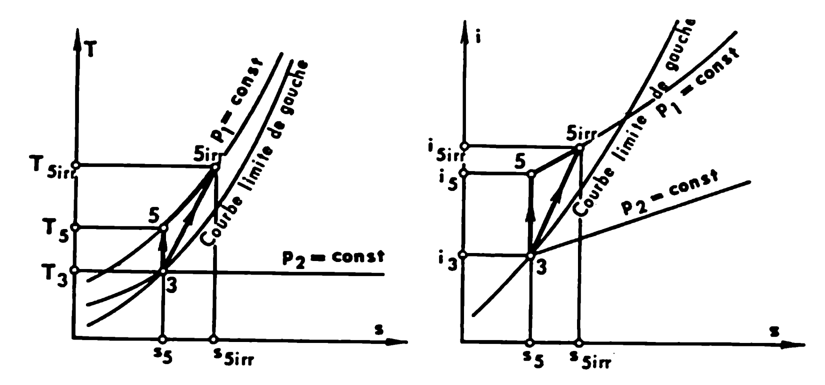


Fig. 11-16.

devant la variation d'enthalpie dans la turbine (transformation *1-2*), il est clair que l'accroissement d'entropie de l'eau dû à la compression irréversible dans la pompe $\Delta s^{pom} = s_{5irr} - s_5$ est négligeable par rapport à l'accroissement d'entropie provoqué par l'irréversibilité des transformations du fluide évoluant dans la turbine et les autres organes de l'installation * $\Delta s^{tur} = s_{2irr} - s_2$.

Nous avons vu plus haut que le travail développé dans le cycle de Rankine réversible, sans pertes, était déterminé par l'équation (11-7):

$$l_{cy}^{rév} = l_{tur}^{théor} - l_{pom}^{théor},$$

ou, ce qui revient au même,

$$l_{cy}^{rév} = (i_1 - i_2) - (i_5 - i_3).$$

Par analogie, le travail produit dans le cycle réel de Rankine sera:

$$l_{cy}^{réel} = l_{tur}^{réel} - l_{pom}^{réel} \tag{11-15}$$

ou, ce qui revient au même,

$$l_{cy}^{réel} = (i_1 - i_{2irr}) - (i_{5irr} - i_3), \tag{11-15a}$$

d'où il résulte, compte tenu de (11-13) et (11-14):

$$l_{cy}^{réel} = (i_1 - i_2)\,\eta_{i.rel.}^{tur} - \frac{i_5 - i_3}{\eta_{i.rel.}^{pom}}. \tag{11-16}$$

* Une évaluation numérique des Δs^{tur} et Δs^{pom} est donnée un peu plus loin.

De cette dernière relation on déduit l'expression suivante du rendement interne relatif de l'ensemble turbine-pompe :

$$\eta_{i.rel.}^{cy} = \frac{l_{cy}^{réel}}{l_{cy}^{rév}} = \frac{(i_1 - i_2)\,\eta_{i.rel.}^{tur} - \dfrac{i_5 - i_3}{\eta_{i.rel.}^{pom}}}{(i_1 - i_2) - (i_5 - i_3)}. \tag{11-17}$$

Pour le cycle de Rankine caractérisé par $p_1 = 16\,670$ kPa (170 kgf/cm²), $T_1 = 550$ °C et $p_2 = 4$ kPa (0,04 kgf/cm²), que nous considérons à titre d'exemple, les valeurs suivantes ont été obtenues au paragraphe précédent : $i_1 =$ $= 3438$ kJ/kg (821,2 kcal/kg), $i_2 = 1945$ kJ/kg (464,5 kcal/kg); $i_3 =$ $= 120$ kJ/kg (28,7 kcal/kg), $i_5 = 137$ kJ/kg (32,7 kcal/kg), par conséquent, $(i_1 - i_2) = 1493$ kJ/kg (356,7 kcal/kg) et $(i_5 - i_3) = 17$ kJ/kg (4,0 kcal/kg). En adoptant $\eta_{i.rel.}^{tur} = 0{,}85$ et $\eta_{i.rel.}^{pom} = 0{,}90$, on déduit des équations (11-13) et (11-14) :

$i_1 - i_{2irr} = 1269$ kJ/kg (303,2 kcal/kg) et $i_{2irr} = 2169$ kJ/kg (518,0 kcal/kg) ;

$i_{5irr} - i_3 = 18$ kJ/kg (4,4 kcal/kg) et $i_{5irr} = 139$ kJ/kg (33,1 kcal/kg) ;

par conséquent,

$i_{2irr} - i_2 = 224$ kJ/kg (53,5 kcal/kg) et $i_{5irr} - i_5 = 2$ kJ/kg (0,4 kcal/kg).

La valeur de $\eta_{i.rel.}^{cy}$ calculée d'après l'expression (11-17) sera :

$$\eta_{i.rel.}^{cy} = \frac{1269 - 18}{1493 - 17} = \frac{1251}{1476} = 0{,}85.$$

On voit donc que la valeur de $\eta_{i.rel.}^{cy}$ est pratiquement égale à celle de $\eta_{i.rel.}^{tur}$. En fait, il n'y a rien d'étonnant à cela puisque comme nous l'avons indiqué plus haut [voir équation (9-18)], la valeur de l_{pom} est très petite devant l_{tur}. Aussi, admettons-nous par la suite que

$$\eta_{i.rel.}^{cy} = \eta_{i.rel.}^{tur}. \tag{11-18}$$

Le rendement interne global du cycle sera

$$\eta_i^{cy} = \eta_{i.rel.}^{cy}\,\eta_{th}.$$

On a montré au paragraphe précédent que pour le cycle considéré $\eta_{th} =$ $= 0{,}46$ et, par conséquent, $\eta_i^{cy} = 0{,}85 \cdot 0{,}46 = 0{,}39$, c'est-à-dire que les 39 % de la chaleur fournie au fluide moteur sont transformés en travail.

Une partie de ce travail est absorbée par les pertes mécaniques dans les divers organes de la turbine (frottement dans les paliers d'appui et de butée) ainsi que par l'entraînement de la pompe à huile (amenant l'huile de graissage aux pièces frottantes de la turbine) et des organes de régulation de la turbine. La valeur de ces pertes de travail est caractérisée par le rendement mécanique η_m de la turbine qui est défini par le rapport du travail mécanique transmis par la turbine à la génératrice électrique qu'elle entraîne (désignons ce travail par l_{tur}^{m}) au travail produit par la vapeur lors de sa détente dans la turbine (c'est la grandeur connue $l_{tur}^{réel}$) :

$$\eta_m = \frac{l_{tur}^{m}}{l_{tur}^{réel}}. \tag{11-19}$$

Si nous définissons maintenant le rendement efficace global de l'installation de turbine à vapeur par la relation

$$\eta_{ef}^{tur} = \frac{l_{tur}^{m}}{q_1} \qquad (11\text{-}20)$$

(le travail de la pompe étant négligé), il vient immédiatement de (11-20) que

$$\eta_{ef}^{tur} = \frac{l_{tur}^{m}}{l_{tur}^{réel}} \cdot \frac{l_{tur}^{réel}}{q_1}; \qquad (11\text{-}21)$$

d'où, en utilisant (11-20) et (9-2), on déduit

$$\eta_{e}^{cy} = \eta_m \eta_i^{cy} \qquad (11\text{-}22)$$

et, en substituant à η_i^{cy} sa valeur donnée par l'équation (9-4), on obtient finalement:

$$\eta_{ef}^{tur} = \eta_m \eta_{i.rel.}^{cy} \eta_{th}. \qquad (11\text{-}23)$$

Pour les grandes turbines à vapeur modernes η_m = 0,97 à 0,995. En adoptant dans l'exemple considéré η_m = 0,97, on obtient de (11-22):

$$\eta_{ef}^{tur} = 0{,}97 \cdot 0{,}39 = 0{,}38 .$$

Ainsi, le travail transmis à la génératrice él ctrique est équivalent à 38 % de toute la quantité de chaleur fournie au fluide moteur pendant le cycle.

Le travail l_{tur}^{m} est transmis sur e manchon de la génératrice électrique accouplée à la turbine. Une partie de ce travail est dépensée, sous forme de pertes, dans la génératrice électrique (pertes électriques et mécaniques). Définissons le rendement de la génératrice électrique (η_g) par le rapport:

$$\eta_g = \frac{l_{él}}{l_{tur}^{m}}, \qquad (11\text{-}24)$$

$l_{él}$ étant le travail transmis au consommateur extérieur (l'énergie électrique délivrée au réseau de distribution).

Actuellement, le rendement des génératrices électriques de grande puissance atteint une valeur de η_g = 0,97 à 0,99.

Introduisons maintenant la notion de rendement électrique global de l'installation turbogénératrice, en le définissant par la relation:

$$\eta_{ef}^{g} = \frac{l_{él}}{q_1}. \qquad (11\text{-}25)$$

En mettant cette expression sous la forme

$$\eta_{ef}^{g} = \frac{l_{él}}{l_{tur}^{m}} \frac{l_{tur}^{m}}{q_1},$$

on obtient, compte tenu de (11-24) et (11-21),

$$\eta_{ef}^{g} = \eta_g \cdot \eta_{ef}^{tur} \qquad (11\text{-}26)$$

ou, compte tenu de (11-23),

$$\eta_{ef}^{g} = \eta_g \eta_m \eta_{i.rel.} \eta_{th} \qquad (11\text{-}27)$$

(bien entendu, ce rendement ne tient pas compte des pertes de chaleur dans la chaudière et les tuyauteries de vapeur).

Si l'on adopte pour le rendement de la génératrice électrique une valeur de $\eta_g = 0{,}98$, la relation (11-26) donne pour le cas considéré:

$$\xi = 0{,}98 \cdot 0{,}38 = 0{,}37.$$

Ainsi, l'installation turbogénératrice transforme en énergie électrique 37 % de la chaleur fournie au fluide moteur pendant le cycle.

Puisque nous avons négligé tout au long de notre analyse les dépenses de travail pour l'entraînement de la pompe, il est clair que le rendement électrique global de l'installation, défini par la relation (11-25), ne tient pas compte du travail absorbé par l'entraînement de la pompe. Si l'on veut déterminer ce rendement d'une manière plus exacte, en tenant compte de ce travail, on doit, en se servant de la relation (11-25) dans les calculs, retrancher la valeur de l'énergie dépensée pour l'entraînement de la pompe $l_{\text{pom}}^{\text{réel}}$ de la valeur de l_{61}.

En parlant de la quantité de chaleur fournie pendant le cycle au fluide moteur nous avons à l'esprit la différence d'enthalpie $(i_1 - i_5)$, i_1 étant l'enthalpie de la vapeur d'eau admise dans la turbine à la pression p_1 et à la température T_1. Pourtant on ne doit pas perdre de vue que dans la chaudière la vapeur est portée à une température supérieure à T_1: en passant par les tuyauteries, depuis la chaufferie jusqu'à la turbine, elle se refroidit à cause des pertes de chaleur inévitables à travers les parois. Désignons sa température et son enthalpie à la sortie de la chaudière respectivement par T_1^0 et i_1^0. Il est évident que le rendement de la tuyauterie de vapeur $\eta_{\text{t.v.}}$ peut être défini par la relation:

$$\eta_{\text{t.v.}} = \frac{i_1 - i_{5\text{irr}}}{i_1^0 - i_{5\text{irr}}}. \qquad (11\text{-}28)$$

Dans les centrales thermiques modernes $\eta_{\text{t.v.}}$ est généralement de 0,98 à 0,99. Les pertes de chaleur entre la turbine et le condenseur et dans la tuyauterie depuis le condenseur jusqu'à la chaudière sont négligées parce qu'elles sont très petites. Dans notre exemple, $i_1 = 3438$ kJ/kg (821,2 kcal/kg) et $i_{5\text{irr}} =$ $= 139$ kJ/kg (33,1 kcal/kg). Si l'on prend $\eta_{\text{t.v.}} = 0{,}99$, on obtient d'après la relation (11-28): $(i_1^0 - i_{5\text{irr}}) = 3333$ kJ/kg (796,1 kcal/kg), d'où $i_1^0 =$ $= 3472$ kJ/kg (829,2 kcal/kg).

La chaleur dégagée par la combustion du combustible dans le foyer de la chaudière n'est pas intégralement utilisée pour l'échauffement de l'eau et de sa vapeur. Une partie de cette chaleur est perdue dans le groupe évaporatoire (elle se décompose en chaleur emportée par les gaz de combustion, en pertes dues à une combustion chimiquement et mécaniquement incomplète, en pertes calorifiques par convection et rayonnement dans le milieu extérieur, etc.). Il est évident que le degré de perfection du groupe évaporatoire peut être caractérisé par le rendement de la chaudière η_{ch} défini par la relation *

$$\eta_{\text{ch}} = \frac{i_1^0 - i_{5\text{irr}}}{q'}, \qquad (11\text{-}29)$$

où $(i_1^0 - i_{5\text{irr}})$ est la chaleur fournie dans la chaudière à l'eau et à sa vapeur et q' la chaleur dégagée par la combustion du combustible. Dans les groupes évaporatoires modernes $\eta_{\text{ch}} = 0{,}89$ à $0{,}93$ selon le combustible utilisé: cette valeur est plus basse pour la lignite, par exemple, et plus élevée pour le gaz naturel. Si dans notre exemple $\eta_{\text{ch}} = 0{,}91$, nous obtenons de (11-29) pour $i_1^0 - i_{5\text{irr}} =$ $= 3333$ kJ/kg (796,1 kcal/kg), la valeur de $q' = 3663$ kJ/kg (874,8 kcal/kg).

De (11-29) et (11-28) il résulte que

$$q' = \frac{i_1 - i_{5\text{irr}}}{\eta_{\text{t.v.}}\eta_{\text{ch}}} \qquad (11\text{-}30)$$

---

* L'enthalpie de l'eau entrant dans la chaudière est un peu inférieure à $i_{5\text{irr}}$ à cause de la perte calorifique dans la canalisation entre le condenseur et la chaudière. Cette perte est négligée en raison de sa très faible valeur.

est la quantité de chaleur que doit délivrer la combustion du combustible dans la chaudière pour que l'enthalpie du fluide moteur soit égale à i_1^0 à la sortie de la chaudière.

Le rendement efficace global η_{ef}^{ins} de l'installation thermique productrice de travail doit être défini par le rapport de la quantité de travail transmise au consommateur extérieur (l'énergie électrique $l_{él}$ disponible sur le réseau) à la quantité de chaleur (q') dégagée par la combustion du combustible dans le foyer de la chaudière:

$$\eta_{ef}^{ins} = \frac{l_{él}}{q'}. \qquad (11\text{-}31)$$

Cette relation peut être mise sous la forme:

$$\eta_{ef}^{ins} = \frac{l_{él}}{q_1} \frac{q_1}{q'}.$$

Puisque

$$q_1 = i_1 - i_5$$

(ici et plus loin, $i_{g_{1rr}} \approx i_5$), on obtient en utilisant les relations (11-25), (11-27) et (11-30)

$$\eta_{ef}^{ins} = \eta_{ch}\eta_{t.v.}\eta_{ef}^{g} \qquad (11\text{-}32)$$

ou, ce qui revient au même,

$$\eta_{ef}^{ins} = \eta_{ch}\eta_{t.v.}\eta_g\eta_m\eta_{i.rel.}^{cy}\eta_{tur}. \qquad (11\text{-}33)$$

Cette dernière équation n'est qu'un cas particulier de l'équation (9-20) obtenue au chap. 9.

En posant dans notre exemple $\eta_{t.v.} = 0,99$ et $\eta_{ch} = 0,91$, on obtient d'après l'équation (11-32):

$$\eta_{ef}^{ins} = 0,91 \cdot 0,99 \cdot 0,37 = 0,33.$$

Ainsi, en fonctionnant suivant le cycle de Rankine, l'installation motrice à vapeur considérée transforme en travail qui est transmis au consommateur extérieur (en énergie électrique disponible sur le réseau) 33 % de la chaleur dégagée par la combustion du combustible dans le foyer de la chaudière. Autrement dit, sur les 3663 kJ/kg (874,8 kcal/kg) fournis par la combustion du combustible 1207 kJ/kg (288,3 kcal/kg) sont transformés en énergie électrique.

Rappelons que dans l'exemple considéré le rendement thermique du cycle réversible $\eta_{th} = 0,46$ (le rendement thermique du cycle de Carnot réversible étant $\eta_{th}^{cy.C.r.} = 0,63$). Les pertes irréversibles font diminuer le rendement de l'installation motrice à vapeur réelle qui fonctionne suivant ce cycle jusqu'à $\eta_{ef}^{ins} = 0,33$ (c'est-à-dire de plus de 26 % par rapport à η_{th}). On voit donc que les pertes dues à l'irréversibilité des transformations subies par les installations thermiques productrices de travail sont toujours appréciables.

Reprenons l'équation (11-25). Compte tenu de (11-2), elle donne:

$$l_{él} = \eta_{ef}^{g}(i_1 - i_5).$$

1 kg de vapeur, dont l'enthalpie à l'admission de la turbine est égale à i_1, produit une quantité de travail $l_{él}$ qui est transmise au consommateur extérieur.

Si la quantité de vapeur introduite dans la turbine en 1 heure est égale à D kg, alors la quantité d'énergie électrique produite par la génératrice pendant

ce temps (en d'autres termes, la puissance électrique de la génératrice) aura pour expression :

$$N = (i_1 - i_5)\,\eta_{ef}^{g} D. \qquad (11\text{-}34)$$

De l'équation (11-30) il résulte que pour obtenir 1 kg de vapeur ayant les caractéristiques requises, le combustible consommé dans le foyer de la chaudière doit fournir une quantité de chaleur égale à :

$$q' = \frac{i_1 - i_5}{\eta_{t.v.}\eta_{ch}};$$

et, respectivement, pour obtenir D kg/h de vapeur il est nécessaire que la chaleur dégagée dans le foyer de la chaudière pendant 1 heure soit égale à

$$Q' = \frac{(i_1 - i_5)\,D}{\eta_{t.v.}\eta_{ch}}. \qquad (11\text{-}35)$$

Si l'on désigne par Q_{inf}^{tr} * la chaleur de combustion (c'est-à-dire la quantité de chaleur dégagée par la combustion de 1 kg de combustible), la quantité de combustible B qu'il faudra brûler pendant 1 heure dans le foyer de la chaudière pour obtenir la quantité de chaleur Q' aura pour valeur

$$B = \frac{Q'}{Q_{inf}^{tr}}. \qquad (11\text{-}36)$$

En utilisant la relation (11-35), on déduit de (11-36) l'expression de la consommation horaire de combustible dans le foyer de la chaudière d'une installation motrice à turbine à vapeur :

$$B = \frac{(i_1 - i_5)\,D}{Q_{inf}^{tr}\eta_{t.v.}\eta_{ch}}. \qquad (11\text{-}37)$$

En substituant à $(i_1 - i_5)\,D$ sa valeur tirée de l'équation (11-34), on obtient

$$B = \frac{N}{Q_{inf}^{tr}\eta_{ef}^{g}\eta_{t.v.}\eta_{ch}} \qquad (11\text{-}38)$$

ou encore, compte tenu de (11-32),

$$B = \frac{N}{Q_{inf}^{tr}\eta_{ef}^{ins}}. \qquad (11\text{-}39)$$

Cette relation donne la consommation B de combustible nécessaire pour obtenir une puissance électrique (N) voulue à l'aide d'une installation motrice à vapeur de rendement effectif global η_{ef}^{ins}; cette consommation variera visiblement avec le pouvoir calorifique, c'est-à-dire la qualité du combustible utilisé.

La puissance électrique des installations motrices à vapeur est généralement exprimée en kilowatts (kW). Si N est exprimée en kW et Q_{inf}^{tr} en kJ/kg, la quantité B peut être obtenue en kg/h en mettant la relation (11-39) sous la forme

$$B = \frac{3600N}{Q_{inf}^{tr}\eta_{ef}^{ins}}; \qquad (11\text{-}39a)$$

---

* Q_{inf}^{tr} est le pouvoir calorifique inférieur de travail, c'est-à-dire rapporté à la masse du combustible dans le foyer et ne tenant pas compte de la chaleur de condensation des vapeurs d'eau dans les produits de la combustion.

si N est en kW et Q_{inf}^{tr} en kcal/kg, B sera en kg/h en mettant la relation (11-39) sous la forme:

$$B = \frac{860N}{Q_{inf}^{tr}\eta_{ef}^{ins}}, \tag{11-39b}$$

puisque 1 kW = 860 kcal/h *.

En énergétique, on caractérise souvent l'efficacité de fonctionnement des centrales thermiques par la consommation spécifique de combustible, c'est-à-dire a quantité de combustible consommé pour produire 1 kWh d'énergie électrique:

$$b = \frac{B}{N}. \tag{11-40}$$

La consommation spécifique de combustible d'une installation motrice à vapeur est d'autant plus petite que son rendement est plus élevé.

Connaissant le rendement thermique et les rendements de chacun des organes principaux de l'installation, nous pouvons déterminer la valeur des pertes de chaleur dans chacun de ces organes.

La chaleur q' produite par la combustion du combustible sera prise pour 100 %.

La perte de chaleur Δq_{ch} dans la chaudière sera

$$\Delta q_{ch} = (1 - \eta_{ch})\, q'. \tag{11-41}$$

Dans l'exemple considéré $\eta_{ch} = 0{,}91$, donc, en p. cent, $\Delta q_{ch}/q' = 9$ %.

Les pertes de chaleur dans les tuyauteries de vapeur sont:

$$\Delta q_{t.v.} = (i_1^0 - i_1). \tag{11-42}$$

Compte tenu de (11-28), on obtient

$$\Delta q_{t.v.} = (i_1^0 - i_5)(1 - \eta_{t.v.})\,; \tag{11-43}$$

puisque

$$i_1^0 - i_5 = q'\eta_{ch}, \tag{11-44}$$

il vient

$$\Delta q_{t.v.} = q'\eta_{ch}(1 - \eta_{t.v.}). \tag{11-45}$$

Dans notre exemple, $\eta_{t.v.} = 0{,}99$ et $\Delta q_{t.v.}/q'\eta_{ch} = 1$ %. Par conséquent, la somme des pertes de chaleur dans la chaudière et les tuyauteries de vapeur étant égale à 10 % de la quantité de chaleur obtenue par combustion, la chaleur $q_1 = i_1 - i_5 = q'\eta_{t.v.}\eta_{ch}$ est égale à 90 % q'.

Ensuite, puisque le rendement interne global du cycle est déterminé sous la forme générale par la relation

$$\eta_i^{cy} = 1 - \frac{q_2^{réel}}{q_1}, \tag{11-46}$$

la chaleur $q_2^{réel}$ transmise à la source froide dans le cycle (c'est-à-dire cédée dans le condenseur) a pour expression

$$q_2^{réel} = (1 - \eta_i^{cy})\, q_1 \tag{11-47}$$

ou, ce qui revient au même,

$$q_2^{réel} = i_{2irr} - i_3\,; \tag{11-48}$$

---

* C'est une valeur approchée. Pour une valeur plus précise voir tableau 2-1.

et, par conséquent

$$\frac{q_2^{\text{réel}}}{q'}=(1-\eta_i^{\text{cy}})\frac{q_1}{q'}, \tag{11-49}$$

d'où, compte tenu de (11-30) et (11-2),

$$\frac{q_2^{\text{réel}}}{q'}=(1-\eta_i^{\text{cy}})\,\eta_{\text{t.v.}}\eta_{\text{ch}}. \tag{11-50}$$

Dans notre exemple, $\eta_i^{\text{cy}} = 0{,}39$ et, par conséquent, $q_2^{\text{réel}}/q' = 55\ \%$.

Ainsi, la somme des pertes dans la chaudière, dans les tuyauteries de vapeur et de la chaleur cédée à la source froide est égale à $9 + 1 + 55 = 65\ \%$ de la quantité de chaleur dégagée dans le foyer de la chaudière. Les 35 % restants sont convertis en travail dans la turbine.

De l'équation (9-2)

$$\eta_i^{\text{cy}}=\frac{l_{\text{cy}}^{\text{réel}}}{q_1}$$

on déduit

$$l_{\text{cy}}^{\text{réel}}=\eta_i^{\text{cy}}q_1 \tag{11-51}$$

ou, ce qui revient au même,

$$l_{\text{cy}}^{\text{réel}}=\eta_i^{\text{cy}}\eta_{\text{t.v}}\,\eta_{\text{ch}}q'. \tag{11-52}$$

Il est évident que les pertes mécaniques dans la turbine s'expriment par

$$\Delta q_{\text{m}}=(1-\eta_{\text{m}})\,l_{\text{cy}}^{\text{réel}}, \tag{11-53}$$

d'où on obtient, compte tenu de (11-52),

$$\Delta q_{\text{m}}=(1-\eta_{\text{m}})\,\eta_i^{\text{cy}}\eta_{\text{t.v.}}\eta_{\text{ch}}q'. \tag{11-54}$$

Nous avons adopté $\eta_{\text{m}} = 0{,}97$; pour cette valeur de η_{m} la relation (11-54) donne : $\Delta q_{\text{m}}/q' = 1\ \%$.

De la relation (11-19) il résulte que le travail mécanique sur l'arbre de la turbine et de la génératrice électrique est

$$l_{\text{tur}}^{\text{m}}=l_{\text{tur}}^{\text{réel}}\eta_{\text{m}}$$

ou, compte tenu de (11-52),

$$l_{\text{tur}}^{\text{m}}=\eta_i^{\text{cy}}\eta_{\text{m}}\eta_{\text{t v.}}\eta_{\text{ch}}q' \tag{11-55}$$

(dans notre exemple $l_{\text{tur}}^{\text{m}}/q' = 34\ \%$).

Enfin, les pertes mécaniques et électriques dans la génératrice électrique ont pour expression :

$$\Delta q_{\text{g}}=(1-\eta_{\text{g}})\,l_{\text{tur}}^{\text{m}}; \tag{11-56}$$

en remplaçant dans cette expression $l_{\text{tur}}^{\text{m}}$ par sa valeur tirée de l'équation (11-55), on obtient :

$$\Delta q_{\text{g}}=q'\,(1-\eta_{\text{g}})\,\eta_i^{\text{cy}}\eta_{\text{m}}\eta_{\text{t.v.}}\eta_{\text{ch}}. \tag{11-57}$$

Comme dans l'exemple considéré $\eta_{\text{g}} = 0{,}98$, il vient $\Delta q_{\text{g}}/q' = 1\ \%$. Le travail transmis au consommateur extérieur (l'énergie électrique disponible sur le réseau) est égal à

$$l_{\text{él}}=l_{\text{tur}}^{\text{m}}\eta_{\text{g}}, \tag{11-24a}$$

d'où, compte tenu de (11-55),

$$l_{\text{él}} = q'\eta_i^{\text{cy}}\eta_g\eta_{\text{m}}\eta_{\text{t.v.}}\eta_{\text{ch}} \tag{11-58}$$

ou, ce qui revient au même,

$$\text{él} = q'\eta_{\text{ef}}^{\text{ins}}. \tag{11-31a}$$

Dans notre exemple $l_{\text{él}}/q' = \eta_{\text{ef}}^{\text{ins}} = 33\ \%$.

Ainsi, le bilan thermique d'une installation motrice à turbine à vapeur fonctionnant suivant un cycle de Rankine est donné par l'équation suivante:

$$q' = l_{\text{él}} + q_2^{\text{réel}} + \Delta q_g + \Delta q_{\text{m}} + \Delta q_{\text{t.v.}} + \Delta q_{\text{ch}}. \tag{11-59}$$

La fig. 11-17 représente le diagramme des flux de chaleur dans l'installation motrice à vapeur que nous considérons. Ce diagramme qui a été construit d'après les résultats de l'analyse faite précédemment, représente les principales sources de pertes de chaleur dans le cycle et illustre bien les raisonnements du présent paragraphe.

Fig. 11-17.

Passons maintenant à l'analyse du cycle de Rankine en appliquant la *méthode entropique* de calcul des pertes d'énergie.

Nous avons vu au par. 9-4 que les pertes d'énergie de l'ensemble du système L_{ins} étaient égales à la somme des pertes L_j dans chacun des n organes du système (de l'installation):

$$\Delta L_{\text{ins}} = \sum_{j=1}^{n} \Delta L_j.$$

Rappelons que la valeur des pertes d'énergie dans un organe quelconque du système est donnée par la relation

$$\Delta L_j = T_0 \Delta_{sj}, \tag{11-60}$$

où T_0 est la température du milieu extérieur et Δs_j l'accroissement d'entropie de l'organe du système dû à l'irréversibilité des transformations qu'il subit.

Il convient de souligner que dans les par. 11-2 et 11-3, le rendement effectif global de l'installation motrice à turbine à vapeur a été comparé avec le rendement thermique $\eta_{\text{th}}^{\text{cy.C.r.}}$ d'un cycle « étalon », c'est-à-dire d'un cycle de Carnot réversible évoluant entre les mêmes températures (dans notre exemple $T_1 = 550$ °C et $T_2 = 28{,}6$ °C) que le cycle de Rankine. Pourtant, en toute rigueur, la comparaison avec un tel cycle de Carnot n'avait pas de raison d'être: dans le cycle considéré de l'installation motrice à vapeur la source chaude était constituée par les gaz de combustion dans le foyer dont la température est $T_{\text{s.ch.}} \approx 2000$ °C et la source froide par l'eau de refroidissement du condenseur dont la température est celle du milieu extérieur $T_{\text{s.fr.}} \approx 0$ à 20 °C. Aussi, en principe, l'efficacité des cycles réels devrait-elle être comparée au rendement thermique d'un cycle de Carnot réversible décrit dans cet intervalle de température $(T_{\text{s.ch.}} - T_{\text{s.fr.}})$; si la plus haute température du cycle de Carnot (dans notre exemple 550 °C) est inférieure à la température de la source chaude et sa plus basse température est supérieure à la température de la source froide, un tel cycle de Carnot sera irréversible. Toutefois, étant donné que dans les installa-

tions motrices à vapeur réelles la température supérieure du fluide moteur est toujours beaucoup plus basse que la température dans le foyer de la chaudière *, il est d'usage de comparer les cycles réels avec des cycles de Carnot évoluant entre les températures extrêmes du fluide moteur dans le cycle réel donné. Autrement dit, le cycle réel est comparé avec un cycle de Carnot intérieurement réversible mais extérieurement irréversible (voir par. 9-4). Quant à l'analyse des pertes d'énergie dans le système, le cycle réel doit être comparé, comme on l'a montré au par. 9-4, avec un cycle de Carnot extérieurement réversible.

La fig. 11-18 représente un cycle de Rankine réel dans le diagramme *T-s* **. Dans ce diagramme *1-2irr* est la détente adiabatique de la vapeur dans la turbine, compte tenu des pertes de frottement irréversibles; *2irr-3* la transformation isobare-isotherme de transfert de chaleur dans le condenseur; *3-5irr* la compression adiabatique dans la pompe, compte tenu des pertes par frottement irréversibles; *5irr-4-6-0* la transformation isobare *** de fourniture de chaleur à l'eau (*5irr-4*), au mélange d'eau et de vapeur (*4-6*) et à la vapeur surchauffée (*6-0*) dans la chaudière; la courbe *0-1* montre grossièrement la baisse de la température de la vapeur de T_1^0 à T_1 et de sa pression de p_1^0 à p_1, entre la chaudière et la turbine, à cause des pertes dans la tuyauterie de vapeur. Du fait de ces pertes, l'entropie du fluide moteur baisse lorsqu'il cède de la chaleur, et, comme le montre la fig. 11-18, le travail utile du cycle, tant théorique que réel diminue également.

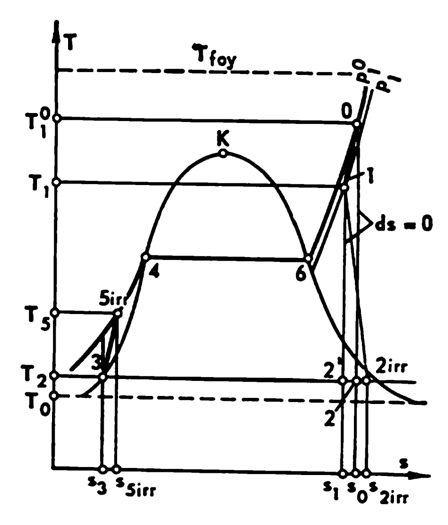


Fig. 11-18.

Sur le même diagramme sont portées, en traitillés, les isothermes correspondant aux températures de la source chaude (température T_{foy} au foyer de la chaudière) et de la source froide (température T_0 de l'eau de refroidissement).

La température du milieu extérieur est prise égale à celle de l'eau de refroidissement T_0. Adoptons pour l'installation considérée à titre d'exemple T_{foy} = = 2000 °C et T_0 = 10 °C.

Passons maintenant au calcul des pertes d'énergie dans chacun des organes de l'installation. Ce calcul sera effectué pour 1 kg de fluide moteur.

1. Groupe évaporatoire. La quantité de chaleur dégagée par la combustion du combustible dans le foyer de la chaudière et rapportée à 1 kg de fluide moteur sera désignée comme précédemment par q'. Les pertes d'énergie dans la chaudière sont imputables à deux causes: premièrement, une partie de la chaleur q' est perdue; deuxièmement, la fourniture au fluide moteur de la chaleur dégagée par

* Rappelons à ce propos que dans les moteurs à combustion interne la température du fluide moteur peut être considérée comme étant pratiquement égale à la température de la source chaude (parce que le fluide moteur est constitué par les gaz de combustion eux-mêmes).

** Soulignons une fois de plus que c'est une représentation purement conventionnelle parce qu'en principe les transformations irréversibles ne peuvent pas être représentées dans un diagramme d'état.

*** Par suite des pertes hydrauliques inévitables, la pression du fluide moteur parcourant la chaudière diminue, mais dans une analyse d'estimation on peut la négliger et considérer que $p_1^0 = p_{5irr}$.

combustion dans le foyer se produit pour une différence considérable entre la température des gaz de combustion T_{foy} et celle du fluide moteur (au cours de l'apport de chaleur cette différence varie de T_{5irr} à T_1^0).

Les pertes d'énergie dues aux pertes de chaleur se calculent de la façon suivante. Les pertes de chaleur sont déterminées à partir de l'équation (11-41):

$$\Delta q_{ch} = (1 - \eta_{ch})\, q'.$$

Des raisonnements développés au par. 3-6 il découle immédiatement que l'accroissement d'entropie dû au passage de la quantité de chaleur Δq_{ch} du foyer, dont la température est T_{foy}, au milieu extérieur, dont la température est T_0, a pour expression

$$\Delta s_{ch}^{I} = \Delta q_{ch} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_{foy}} \right). \quad (11\text{-}61)$$

Par conséquent, en vertu des équations (11-60) et (11-41), les pertes d'énergie du système dans cette transformation irréversible s'écrivent:

$$\Delta L_{ch}^{I} = (1 - \eta_{ch})\, q' \left(1 - \frac{T_0}{T_{foy}} \right). \quad (11\text{-}62)$$

Dans notre exemple:

$$\Delta L_{ch}^{I} = (1 - 0{,}91)\, 3663 \left(1 - \frac{10 + 273{,}15}{2000 + 273{,}15} \right) = 288 \text{ kJ/kg } (68{,}9 \text{ kcal/kg}).$$

Cherchons maintenant les pertes d'énergie du système entraînées par l'irréversibilité de la transformation pendant laquelle la chaleur dégagée dans le foyer de la chaudière est fournie au fluide moteur.

En vertu de l'équation (11-29), la quantité de chaleur absorbée par le fluide moteur lors de son échauffement dans la chaudière est égale à:

$$i_1^0 - i_{5irr} = \eta_{ch} q'.$$

Le transfert de cette quantité de chaleur sur le fluide moteur fait diminuer l'entropie de la source chaude (du combustible consommé) de

$$\Delta s_{foy} = - \frac{\eta_{ch} q'}{T_{foy}} \quad (11\text{-}63)$$

(en première approximation, la température T_{foy} dans le foyer de la chaudière est supposée constante), et augmenter celle du fluide moteur de

$$\Delta s_{f.m.} = s_1^0 - s_{5irr} \quad (11\text{-}64)$$

(voir fig. 11-18). Puisque la température du fluide moteur s'élève au cours de son échauffement de T_{5irr} à T_1^0, la variation de son entropie ($s_1^0 - s_{5irr}$) ne peut pas être déterminée au moyen d'une relation de la forme

$$\Delta s = \frac{\Delta q}{T},$$

relation qui n est valable que dans le cas où l'apport de chaleur se fait à température constante du fluide moteur. On détermine ($s_1^0 - s_{5irr}$) à l'aide des tables de caractéristiques thermodynamiques de la vapeur d'eau ainsi que des diagrammes T-s ou i-s lorsque $p_1^0 = p_{5irr}$, T_1^0 et T_{5irr} sont connues.

Au total, la variation d'entropie du système résultant de la transformation irréversible qui est la fourniture de chaleur au fluide moteur sera

$$\Delta s_{ch}^{II} = (s_1^0 - s_{5irr}) - \frac{\eta_{ch} q'}{T_{foy}} \quad (11\text{-}65)$$

et, respectivement, la perte d'énergie du système dans cette transformation :

$$\Delta L_{ch}^{II}=T_0 q' \eta_{ch}\left(\frac{s_1^0-s_{5irr}}{i_1^0-i_{5irr}}-\frac{1}{T_{foy}}\right). \tag{11-66}$$

Cherchons pour le cas considéré les valeurs de s_1^0 et s_{5irr} à l'aide des tables de la vapeur d'eau. On trouve s_1^0 dans les tables de la vapeur d'eau pour des valeurs connues de l'enthalpie de la vapeur à cet état i_1^0 = 3472 kJ/kg (829,2 kcal/kg) et de la pression de la vapeur p_1 = 16 670 kPa (170 kgf/cm²) : s_1^0 = = 6,5029 kJ/(kg·K) = 1,5532 kcal/(kg·K) (respectivement T_1^0 = 562 °C) ; connaissant i_{5irr} = 139 kJ/kg (33,1 kcal/kg), on trouve pour la même pression s_{5irr} = 0,4241 kJ/(kg·K) = 0,1013 kcal/(kg·K) (T_{5irr} = 29,5 °C).

En utilisant la relation (11-60), on obtient :

$$\Delta L_{ch}^{II}=(10+273,15)\,3663\cdot 0,91\left(\frac{6,5029-0,4241}{3472-139}-\frac{1}{2000+273,15}\right)=$$

$$=1305 \text{ kJ/kg } (311,7 \text{ kcal/kg}).$$

Les pertes totales d'énergie dues à l'irréversibilité des transformations évoluant dans la chaudière sont

$$\Delta L_{ch}=\Delta L_{ch}^{I}+\Delta L_{ch}^{II}. \tag{11-67}$$

Pour le cycle étudié on a :

$$\Delta L_{ch}=68,9+311,7=1593 \text{ kJ/kg } (380,6 \text{ kcal/kg}).$$

2. **Tuyauterie de vapeur.** Les pertes de chaleur dans la tuyauterie de vapeur s'expriment, conformément à l'équation (11-45) par

$$\Delta q_{t.v.}=(1-\eta_{t.v})\,\eta_{ch} q'=i_1^0-i_1.$$

Du fait de ces pertes de chaleur, la température T_1^0 de la vapeur à l'entrée de la tuyauterie tombe jusqu'à T_1 à sa sortie.

La différence entre les températures T_1^0 et T_1 n'étant pas grande, on peut considérer que la vapeur s'écoulant à travers la tuyauterie a une température moyenne :

$$T_1^{moy}=\frac{T_1^0+T_1}{2}.$$

Puisqu'une partie de la chaleur de la vapeur s'écoulant dans la tuyauterie à la température T_1^{moy} est cédée au milieu extérieur de température T_0, l'accroissement d'entropie du système vaut :

$$\Delta s_{t.v.}=(i_1^0-i_1)\left(\frac{1}{T_0}-\frac{1}{T_1^{moy}}\right). \tag{11-68}$$

Il en résulte que les pertes d'énergie du système dans cette transformation ont pour expression

$$\Delta L_{t.v.}=(i_1^0-i_1)\left(1-\frac{T_0}{T_1^{moy}}\right). \tag{11-69}$$

Dans le cas considéré, T_1^0 = 562 °C, T_1 = 550 °C et donc T_1^{moy} = 556 °C. En portant ces valeurs dans la relation (11-69), on obtient

$$\Delta L_{t.v.}=33\left(1-\frac{10+273,15}{556+273,15}\right)=22 \text{ kJ/kg } (5,3 \text{ kcal/kg}).$$

3. **Installation turbogénératrice.** Nous savons que la détente adiabatique avec frottement de la vapeur dans la turbine s'accompagne d'un accroissement d'entropie.

Calculons la valeur de l'accroissement d'entropie $\Delta s_{tur} = s_{2irr} - s_1$ dû à la détente irréversible de la vapeur dans la turbine. D'après l'équation (8-69)

$$\int_{2}^{2irr} T\,ds = i_{2irr} - i_2.$$

Si la vapeur quittant la turbine est humide (voir fig. 11-18), $T_2 = T_{2irr}$ et de la relation (8-69) on obtient

$$T_2 (s_{2irr} - s_2) = (i_{2irr} - i_2), \tag{11-70}$$

d'où

$$\Delta s_{tur} = \frac{i_{2irr} - i_2}{T_2}. \tag{11-71}$$

Ensuite, de (11-13) on déduit sans peine

$$i_{2irr} - i_2 = (1 - \eta^{tur}_{i.\,rel.})(i_1 - i_2). \tag{11-72}$$

Compte tenu de cette relation, on obtient de (11-71):

$$\Delta s_{tur} = \frac{1 - \eta^{tur}_{i.\,rel.}}{T_2}(i_1 - i_2) \tag{11-73}$$

ou, ce qui revient au même,

$$\Delta s_{tur} = \frac{1 - \eta^{tur}_{i.\,rel.}}{T_2} l^{théor}_{tur}. \tag{11-73a}$$

Il en résulte que

$$\Delta L^{I}_{tur} = (1 - \eta^{tur}_{i.\,rel.}) \frac{T_0}{T_2} l^{théor}_{tur}. \tag{11-74}$$

L'examen des relations (11-72) et (11-74) montre que les pertes d'énergie $i_{2irr} - i_2$ provoquées par le frottement lors du passage de la vapeur dans la turbine sont plus élevées que les pertes d'énergie ΔL^{I}_{tur}. Cela tient à ce que le travail perdu par frottement et égal à $i_{2irr} - i_2$ se transforme en chaleur qui est cédée par la turbine à une température $T_2 > T_0$; il est évident qu'en principe une partie de cette chaleur peut être reconvertie en travail dans un cycle décrit entre les températures T_2 et T_0. Si $T_2 = T_0$, la perte de travail devient égale à la perte d'énergie.

Dans le cycle considéré $l^{théor}_{tur} = i_1 - i_2 = 1493$ kJ/kg (356,7 kcal/kg); $\eta^{tur}_{i.rel.} = 0,85$; $T_2 = 28,6$ °C. En portant ces valeurs dans l'équation (11-74), on obtient

$$\Delta L^{I}_{tur} = (1 - 0,85)\frac{10 + 273,15}{28,6 + 273,15} \cdot 1493 = 210 \text{ kJ/kg } (50,2 \text{ kcal/kg}).$$

Il faut aussi tenir compte des pertes d'énergie dues aux pertes mécaniques dans la turbine et aux pertes mécaniques et électriques dans la génératrice électrique (désignons-les respectivement par ΔL^{II}_{tur} et ΔL^{III}_{tur}).

De (11-19) il découle que les pertes mécaniques dans la turbine

$$\Delta l_m = l^{réel}_{tur} - l^{m}_{tur} \tag{11-75}$$

s'expriment par

$$\Delta l_m = l^{réel}_{tur}(1 - \eta_m), \tag{11-76}$$

d'où, compte tenu de (11-11),

$$\Delta l_m = (i_1 - i_{2irr})(1 - \eta_m) \tag{11-77}$$

ou, encore

$$\Delta l_m = l_{tur}^{théor} \eta_{i.\,rel.}^{tur} (1 - \eta_m). \tag{11-78}$$

D'une manière analogue, les pertes (mécaniques et électriques) dans la génératrice électrique

$$\Delta l_g = l_{tur}^{m} - l_{61} \tag{11-79}$$

s'expriment, conformément à (11-56), par

$$\Delta l_g = (1 - \eta_g)\, l_{tur}^{m},$$

d'où, compte tenu de (11-9) et (11-11),

$$\Delta l_g = (1 - \eta_g)\, \eta_m (i_1 - i_{2irr}) \tag{11-80}$$

ou, encore

$$\Delta l_g = l_{tur}^{théor} \eta_{i.\,rel.}^{tur} (1 - \eta_g)\, \eta_m. \tag{11-81}$$

Les pertes Δl_m et Δl_g sont transmises sous forme de chaleur aux éléments constitutifs de la turbine et de la génératrice électrique. Cette chaleur est transférée à température constante dès que le régime de fonctionnement de l'installation est établi. En supposant en première approximation que cette température est voisine de celle du milieu extérieur (T_0), on obtient les relations suivantes pour l'accroissement d'entropie du système dû aux pertes dans la turbine et dans la génératrice:

$$\Delta s_{sys}^{m} = \frac{l_{tur}^{théor}}{T_0} \eta_{i.rel.} (1 - \eta_m) \tag{11-82}$$

et

$$\Delta s_{sys}^{g} = \frac{l_{tur}^{théor}}{T_0} \eta_{i.\,rel.} \eta_m (1 - \eta_g). \tag{11-83}$$

D'où l'on déduit les expressions de ΔL_{tur}^{II} et ΔL_{tur}^{III}:

$$\Delta L_{tur}^{II} = \Delta l_m = l_{tur}^{théor} \eta_{i.\,rel.} (1 - \eta_m) \tag{11-84}$$

et

$$\Delta L_{tur}^{III} = \Delta l_g = l_{tur}^{théor} \eta_{i.\,rel.} \eta_m (1 - \eta_g). \tag{11-85}$$

Comme il a été indiqué plus haut, pour $T_2 = T_0$ la valeur des pertes d'énergie est égale à la valeur des pertes de travail.

Dans notre exemple $\eta_m = 0{,}97$, $\eta_g = 0{,}98$ et, par conséquent, $\Delta L_{tur}^{II} = 1493 \cdot 0{,}85\,(1 - 0{,}97) = 38$ kJ/kg (9,1 kcal/kg) et $\Delta L_{tur}^{III} = 1493 \cdot 0{,}85 \cdot 0{,}97 \times (1 - 0{,}98) = 25$ kJ/kg (5,9 kcal/kg).

Au total, les pertes d'énergie dues à l'irréversibilité des transformations de l'installation turbogénératrice peuvent être exprimées comme suit

$$\Delta L_{tur} = \Delta L_{tur}^{I} + \Delta L_{tur}^{II} + \Delta L_{tur}^{III}. \tag{11-86}$$

Dans notre exemple elles sont égales à

$$\Delta L_{tur} = 210 + 38 + 25 = 273 \text{ kJ/kg (65,2 kcal/kg)}.$$

4. **Condenseur.** La quantité de chaleur cédée par la vapeur au cours de la transformation isobare-isotherme dans le condenseur est donnée par la relation (11-48)

$$q_2^{\text{réel}} = i_{2\text{irr}} - i_3.$$

En supposant que le débit d'eau de refroidissement du condenseur est si grand que sa température (T_0) dans le condenseur reste pratiquement invariable, on obtient

$$\Delta s_{\text{cond}} = (i_{2\text{irr}} - i_3)\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_2}\right) \tag{11-87}$$

et respectivement

$$\Delta L_{\text{cond}} = (i_{2\text{irr}} - i_3)\left(1 - \frac{T_0}{T_2}\right). \tag{11-88}$$

Dans notre exemple, $i_{2\text{irr}}$ = 2169 kJ/kg (518,0 kcal/kg), i_3 = 120 kJ/kg (28,7 kcal/kg) et

$$\Delta L_{\text{cond}} = (2169 - 120)\left(1 - \frac{10 + 273,15}{28,6 + 273,15}\right) = 126 \text{ kJ/kg } (30,2 \text{ kcal/kg}).$$

5. **Pompe.** L'accroissement d'entropie du système dû à la transformation adiabatique irréversible que le fluide moteur subit dans la pompe se calcule de la façon suivante. De l'équation (11-14)

$$\eta_{\text{i. rel.}}^{\text{pom}} = \frac{i_5 - i_3}{i_{5\text{irr}} - i_3}$$

on déduit que l'accroissement d'entropie complémentaire de l'eau provoqué par la chaleur de frottement ($i_{5\text{irr}} - i_5$) vaut:

$$i_{5\text{irr}} - i_5 = \left(\frac{1}{\eta_{\text{i. rel.}}^{\text{pom}}} - 1\right)(i_5 - i_3). \tag{11-89}$$

Etant donné que les températures $T_{5\text{irr}}$ et T_5 ne diffèrent que très peu l'une de l'autre (dans l'exemple considéré T_5 = 29,0 °C et $T_{5\text{irr}}$ = 29,5 °C *), on peut écrire

$$i_{5\text{irr}} - i_5 = (s_{5\text{irr}} - s_5)\, T_5^{\text{moy}}, \tag{11-90}$$

où

$$T_5^{\text{moy}} = \frac{T_5 + T_{5\text{irr}}}{2}.$$

De (11-90) il découle que l'accroissement d'entropie de l'eau dans la pompe $\Delta s_{\text{pom}} = s_{5\text{irr}} - s_5$ est égal à

$$\Delta s_{\text{pom}} = \frac{i_{5\text{irr}} - i_5}{T_5^{\text{moy}}}, \tag{11-91}$$

d'où, compte tenu de (11-89), on obtient

$$\Delta s_{\text{pom}} = \left(\frac{1}{\eta_{\text{i. rel.}}^{\text{pom}}} - 1\right)\left(\frac{i_5 - i_3}{T_5^{\text{moy}}}\right) \tag{11-92}$$

---

* On détermine $T_{5\text{irr}}$ à l'aide des tables de la vapeur d'eau à partir des valeurs connues de p_1 = 170 kgf/cm² et $i_{5\text{irr}}$ = 33,1 kcal/kg.

ou, ce qui revient au même,

$$\Delta s_{pom} = \left(\frac{1}{\eta^{pom}_{i.\,rel.}} - 1\right) \frac{l^{théor}_{pom}}{T^{moy}_5}, \qquad (11\text{-}92a)$$

$l^{théor}_{pom} = i_5 - i_3$ étant le travail théorique de la pompe.

On en tire

$$\Delta L_{pom} = \left(\frac{1}{\eta^{pom}_{i.\,rel.}} - 1\right) l^{théor}_{pom} \frac{T_0}{T^{moy}_5}. \qquad (11\text{-}93)$$

Dans notre exemple $T^{moy}_5 = 29{,}2$ °C, on a donc

$$\Delta L_{pom} = \left(\frac{1}{0{,}90} - 1\right) 17 \cdot \frac{10 + 273{,}15}{29{,}2 + 273{,}15} = 1{,}7 \text{ kJ/kg (0,4 kcal/kg)}.$$

Les valeurs des pertes d'énergie dans les organes que nous venons de considérer sont rassemblées dans le tableau 11-1. La valeur totale des pertes d'énergie pour tout le cycle de l'installation:

$$\Delta L_{ins} = \Delta L_{ch} + \Delta L_{t.v.} + \Delta L_{tur} + \Delta L_{cond} + \Delta L_{pom} \qquad (11\text{-}94)$$

est égale dans notre exemple à 2016 kJ/kg (481,7 kcal/kg).

Tableau 11-1

Pertes d'énergie dans une installation motrice à vapeur

Organes de l'installation motrice à vapeur	Causes des pertes d'énergie	Pertes d'énergie ΔL		Coefficient des pertes d'énergie $\eta_{p.é.}$, %
		kJ/kg	kcal/kg	
Groupe évaporatoire	Pertes de chaleur dans la chaudière	288	68,9	8,9
	Irréversibilité de l'échange de chaleur dans la chaudière	1305	311,7	40,5
Tuyauterie de vapeur	Pertes de chaleur dans la tuyauterie	22	5,3	0,7
Installation turbogénératrice	Détente irréversible de la vapeur dans la turbine	210	50,2	6,5
	Pertes mécaniques dans la turbine	38	9,1	1,2
	Pertes mécaniques et électriques dans la génératrice	25	5,9	0,8
Condenseur	Irréversibilité de l'échange de chaleur dans le condenseur	126	30,2	3,9
Pompe	Irréversibilité de la transformation dans la pompe	2	0,4	0,1
Total pour l'installation motrice à vapeur		2016	481,7	62,6

Le travail maximal qui pourrait être obtenu avec une quantité de chaleur q' dans le système « source chaude-fluide moteur-source froide » représente, comme on l'a montré au par. 9-4, le travail d'un cycle de Carnot réversible décrit entre les températures T_{foy} et T_0.

Puisque, dans le cas considéré, l'installation reçoit la quantité de chaleur q', on a d'après l'équation (9-26):

$$l_{utile}^{max} = q' \eta_{th}^{cy.C.r.},$$

où

$$\eta_{tur}^{cy.C.r.} = \frac{T_{foy} - T_0}{T_{foy}}.$$

Dans notre exemple,

$$\eta_{th}^{cy.C.r.} = \frac{(2000+273,15)-(10+273,15)}{2000+273,15} = 0,88,$$

et, comme $q' = 3663$ kJ/kg (874,8 kcal/kg), il vient

$$l_{utile}^{max} = 3663 \cdot 0,88 = 3224 \text{ kJ/kg (770,0 kcal/kg)}.$$

De l'équation (9-33)

$$l_{utile} = l_{utile}^{max} - \Delta L$$

il résulte que dans l'exemple considéré le travail utile fourni par l'installation (désignons-le par l_{61}) a pour valeur:

$$l_{61} = 3224 - 2016 = 1208 \text{ kJ/kg (288,3 kcal/kg)}.$$

Cette valeur est évidemment égale à celle que nous avons trouvée plus haut à l'aide de la méthode des rendements (voir p. 430).

Le coefficient des pertes d'énergie défini par l'équation (9-35)

$$\eta_{p.é.} = \frac{\Delta L}{l_{utile}^{max}}$$

a dans notre exemple pour valeur

$$\eta_{p.é.} \approx \frac{2016}{3224} = 0,626 \approx 0,63,$$

et le coefficient relatif des pertes d'énergie (ou le degré de perfection thermodynamique) de l'installation [voir (9-36)]

$$\eta_{p.é.rel.} = 1 - \eta_{p.é.}$$

est égal à

$$\eta_{p.é.rel.} = 1 - 0,63 = 0,37.$$

Cherchons, en partant de ces valeurs, le rendement efficace global η_{ef}^{ins} de l'installation considérée. D'après l'équation (9-50)

$$\eta_{ef}^{ins} = \eta_{p.é.rel.} \eta_{th}^{cy.C.r.}$$

on obtient

$$\eta_{ef}^{ins} = 0,37 \cdot 0,88 = 0,33,$$

ce qui coïncide, comme il fallait s'y attendre, avec le résultat obtenu par la méthode des rendements d'après l'équation (11-33).

L'analyse des pertes d'énergie dans les divers organes de l'installation montre que les pertes les plus importantes (1593 kJ/kg = 380,6 kcal/kg) sont inhérentes au groupe évaporatoire où l'irréversibilité est la plus prononcée à cause de la grande différence entre la température des gaz de combustion au foyer et celle du fluide moteur [les pertes d'énergie dues à cette seule différence, c'est-à-dire à une utilisation incomplète du potentiel de température de la chaleur obtenue par combustion du combustible, s'élèvent à ΔL_{ch}^{II}=1305 kJ/kg (311,7kcal/kg)].

Pour diminuer ΔL_{ch}^{II}, il est nécessaire en premier lieu de réduire le degré d'irréversibilité de l'échange de chaleur qui a lieu dans la chaudière. Il est évident que des résultats appréciables peuvent être obtenus par la réduction de l'écart entre la température des produits de combustion dans la chaudière et celle du fluide moteur. Cet écart de température peut être réduit à son tour par l'un de deux procédés suivants: soit par diminution de la température des produits de la combustion au foyer de la chaudière, soit par l'augmentation de la température moyenne à laquelle la chaleur est fournie au fluide moteur. Il est immédiat de constater que la première formule ne peut pas donner les résultats escomptés: un abaissement de la température de combustion dans le foyer de la chaudière permettrait certes de réduire notablement les pertes d'énergie mais réduirait en même temps, d'une quantité égale, la capacité de travail du système considéré l_{utile}^{max} [voir équation (9-27)].

Il est donc évident que les pertes d'énergie du système ne peuvent être diminuées que par le deuxième procédé, c'est-à-dire par élévation de la température du fluide moteur. Or, comme nous l'avons fait remarquer plus haut, cette mesure, si elle est thermodynamiquement avantageuse, ne l'est pas sur le plan économique étant donné les investissements qu'elle implique.

Les pertes d'énergie dans l'installation turbogénératrice proprement dite sont aussi importantes (leur diminution peut être obtenue par une amélioration des organes traversés par la vapeur et des organes mécaniques de la turbine ainsi que par un perfectionnement de la génératrice). Il est possible de diminuer les pertes au condenseur, qui sont aussi grandes, en réduisant l'écart entre les températures de la vapeur à condenser et de l'eau de refroidissement par un abaissement supplémentaire de la pression p_2 dans le condenseur. Toutefois, il ne faut pas oublier que cela entraînerait, comme nous l'avons indiqué précédemment, une augmentation des surfaces d'échange de chaleur dans le condenseur et donc un accroissement des frais d'investissement, qui ne sont pas toujours économiquement justifiés, sans compter les sources d'alimentation en eau.

Les pertes dans la tuyauterie de vapeur sont relativement petites. Elles peuvent être diminuées davantage par une amélioration du calorifugeage et des caractéristiques hydrodynamiques de la tuyauterie de vapeur.

Quant aux pertes dans la pompe, elles sont négligeables.

Analysons maintenant les pertes d'énergie dans les organes d'une installation motrice à vapeur par la *méthode exoergique*.

Rappelons que l'exoergie d'un fluide moteur en écoulement est définie (cf. chap. 9) par l'équation (9-56b):

$$e = (i - i_0) - T_0 (s - s_0),$$

et l'exoergie e_q d'un flux de chaleur q par l'équation (9-60)

$$e_q = q\left(1 - \frac{T_0}{T}\right).$$

La perte d'énergie du fluide moteur traversant un appareil thermique qui reçoit en même temps un apport de chaleur q est égale, d'après l'équation (9-61), à

$$\Delta L = [(e_{ent} + e_{q_{ent}}) - e_{sor} - l_{utile},$$

où l_{utile} est le travail produit par cet appareil et transmis au consommateur extérieur. Appliquons ces relations à chacun des organes de l'installation motrice à vapeur.

1. Groupe évaporatoire. A l'entrée de la chaudière la température de l'eau est $T_{5\,\text{irr}}$ et sa pression est p_1; l'exoergie de l'eau s'exprime par

$$e^{\text{ch}}_{\text{ent}} = (i_{5\,\text{irr}} - i_0) - T_0\,(s_{5\,\text{irr}} - s_0). \qquad (11\text{-}95)$$

En même temps, la chaudière reçoit une quantité de chaleur q' de la part de la source chaude (le combustible brûlant) de température T_{foy}; l'exoergie de ce flux de chaleur est

$$e^{\text{ch}}_{q_{\text{ent}}} = q'\left(1 - \frac{T_0}{T_{\text{foy}}}\right). \qquad (11\text{-}96)$$

La vapeur quittant la chaudière est caractérisée par la température T_1^0 et la pression p_1; son exoergie est

$$e^{\text{ch}}_{\text{sor}} = (i_1^0 - i_0) - T_0\,(s_1^0 - s_0). \qquad (11\text{-}97)$$

Puisque le travail utile n'est pas produit dans la chaudière, on peut écrire en vertu de (9-62)

$$\Delta L^{\text{ch}} = (e^{\text{ch}}_{\text{ent}} + e^{\text{ch}}_{q_{\text{ent}}}) - e^{\text{ch}}_{\text{sor}}. \qquad (11\text{-}98)$$

Pour le cycle de Rankine considéré, nous avons adopté précédemment $p_0 = 98$ kPa (1 kgf/cm²) et $T_0 = 10\ °C = 283{,}15\ °K$. Avec des paramètres l'enthalpie et l'entropie de l'eau valent respectivement $i_0 = 42$ kJ/kg (10,1 kcal/kg) et $s_0 = 0{,}1511$ kJ/(kg·K) [0,0361 kcal/(kg·K)].

Ayant trouvé à l'aide des tables de la vapeur d'eau $s_{5\,\text{irr}} = 0{,}4241$ kJ/(kg·K)× ×[0,1013 kcal/(kg·K)], on obtient pour le groupe évaporatoire de l'installation considérée, d'après les relations (11-95), (11-96) et (11-97):

$$e^{\text{ch}}_{\text{ent}} = (139 - 42) - 283{,}15\,(0{,}4241 - 0{,}1511) = 19 \text{ kJ/kg } (4{,}5 \text{ kcal/kg});$$

$$e^{\text{ch}}_{q_{\text{ent}}} = 3663\left(1 - \frac{10 + 273{,}15}{2000 + 273{,}15}\right) = 3206 \text{ kJ/kg } (765{,}8 \text{ kcal/kg});$$

$$e^{\text{ch}}_{\text{sor}} = (3472 - 42) - 283{,}15\,(6{,}5029 - 0{,}1511) = 1631 \text{ kJ/kg } (389{,}5 \text{ kcal/kg}).$$

En portant ces valeurs dans la relation (11-98) on obtient la valeur des pertes d'énergie dans le groupe évaporatoire:

$$\Delta L^{\text{ch}} = 3206 + 19 - 1631 = 1594 \text{ kJ/kg } (380{,}8 \text{ kcal/kg}).$$

2. Tuyauterie de vapeur. Le flux de vapeur est caractérisé par les paramètres p_1^0 et T_1^0 à l'entrée de la tuyauterie et p_1 et T_1 à sa sortie. Il est évident que l'exoergie du flux de vapeur à l'entrée de la tuyauterie est égale à l'exoergie de la vapeur à la sortie de la chaudière:

$$e^{\text{t.v.}}_{\text{ent}} = e^{\text{ch}}_{\text{sor}};$$

l'exoergie de la vapeur à la sortie de la tuyauterie a pour expression

$$e^{\text{t.v.}}_{\text{sor}} = (i_1 - i_0) - T_0\,(s_1 - s_0). \qquad (11\text{-}99)$$

Les pertes d'énergie de la vapeur dans la tuyauterie (la vapeur ne produit aucun travail utile dans la tuyauterie) sont:

$$\Delta L^{\text{t.v.}} = e^{\text{t.v.}}_{\text{ent}} - e^{\text{t.v.}}_{\text{sor}}. \qquad (11\text{-}100)$$

Dans notre exemple:

$$e^{\text{t.v.}}_{\text{ent}} = e^{\text{ch}}_{\text{sor}} = 1631 \text{ kJ/kg } (389{,}5 \text{ kcal/kg}),$$

et

$$e_{sor}^{t.v.} = (3438-42) - 283,15\,(6,4619-0,1511) = 1609 \text{ kJ/kg } (384,3 \text{ kcal/kg});$$

la valeur de l'entropie de la vapeur s = 6,4619 kcal/(kg·K) = 1,5434 kcal/(kg·K) est trouvée dans les tables de la vapeur d'eau. Les pertes d'énergie dues aux pertes de chaleur dans la tuyauterie sont:

$$\Delta L^{t.v.} = 1631 - 1609 = 22 \text{ kJ/kg } (5,2 \text{ kcal/kg}).$$

3. **Installation turbogénératrice.** Les paramètres de la vapeur sont p_1 et T_1 à l'admission dans la turbine et p_2, $T_{2\,irr}$ à l'échappement de la turbine. Respectivement

$$e_{ent}^{tur} = e_{sor}^{t.v.}$$

et

$$e_{sor}^{tur} = (i_{2irr} - i_0) - T_0\,(s_{2irr} - s_0). \qquad (11\text{-}101)$$

Puisque l'installation turbogénératrice développe un travail utile

$$l_{utile} = l_{él},$$

les pertes d'énergie de cette installation s'expriment en vertu de l'équation (9-57) par:

$$\Delta L^{tur} = (e_{ent}^{tur} - e_{sor}^{tur}) - l_{él}. \qquad (11\text{-}102)$$

Cette valeur tient compte des pertes d'énergie dues aussi bien au caractère irréversible de l'écoulement de la vapeur à travers la turbine qu'aux pertes par frottement dans les mécanismes de la turbine et aux pertes mécaniques et électriques dans la génératrice.

Pour l'installation motrice à vapeur que nous considérons on a:

$$e_{ent}^{tur} = e_{sor}^{t.v.} = 1609 \text{ kJ/kg } (384,3 \text{ kcal/kg})$$

et

$$e_{sor}^{tur} = (2169-42) - 283,15\,(7,2063-0,1511) = 129 \text{ kJ/kg } (30,8 \text{ kcal/kg});$$

l'entropie de la vapeur à l'échappement de la turbine, $s_{2\,irr}$ = 7,2063 kJ/(kg·K)= = 1,7212 kcal/(kg·K) est trouvée d'après les tables de la vapeur d'eau. Puisque $l_{él}$ = 1207 kJ/kg (283,8 kcal/kg), on obtient, en utilisant la relation (11-102):

$$\Delta L^{tur} = (1609 - 129) - 1207 = 273 \text{ kJ/kg } (65,2 \text{ kcal/kg}).$$

4. **Condenseur.** L'exoergie de la vapeur allant de la turbine au condenseur est

$$e_{ent}^{cond} = e_{sor}^{tur},$$

alors que l'exoergie des produits condensés quittant le condenseur

$$e_{sor}^{cond} = (i_3 - i_0) - T_0\,(s_3 - s_0). \qquad (11\text{-}103)$$

Aucun travail utile n'étant produit dans le condenseur, les pertes d'énergie du fluide moteur au condenseur sont:

$$\Delta L^{cond} = e_{ent}^{cond} - e_{sor}^{cond}. \qquad (11\text{-}104)$$

Dans notre exemple

$$e_{ent}^{cond} = e_{sor}^{tur} = 129 \text{ kJ/kg } (30,8 \text{ kcal/kg})$$

et

$$e_{sor}^{cond} = (120-42) - 283,15\,(0,4178-0,1511) = 3 \text{ kJ/kg } (0,6 \text{ kcal/kg})$$

(l'entropie de l'eau à l'état de saturation $s_3 = s' = 0{,}4178$ kJ/kg = 0,0998 kcal/kg est trouvée à l'aide des tables de la vapeur d'eau).

Les pertes d'énergie de la vapeur au condenseur sont :

$$\Delta L^{cond} = 129 - 3 = 126 \text{ kJ/kg } (30{,}2 \text{ kcal/kg}),$$

5. **Pompe.** L'exoergie de l'eau à l'entrée de la pompe est :

$$e_{ent}^{pom} = e_{sor}^{cond},$$

et à la sortie de la pompe :

$$e_{sor}^{pom} = e_{ent}^{ch}.$$

Le travail fourni par l'extérieur pour l'entraînement de la pompe s'exprime par

$$l_{pom} = i_{5irr} - i_3.$$

Puisque ce travail est finalement dépensé pour augmenter l'enthalpie de l'eau, la fourniture de travail est équivalente à celle de chaleur. L'exoergie de cette chaleur transmise à la pompe s'exprime par

$$e_{q_{ent}}^{pom} = (i_{5irr} - i_3)\left(1 - \frac{T_0}{T_5^{moy}}\right), \qquad (11\text{-}105)$$

D'après la relation (9-61), les pertes d'énergie de l'eau dans la pompe sont :

$$\Delta L^{pom} = e_{ent}^{pom} - e_{sor}^{pom} + l_{pom}, \qquad (11\text{-}106)$$

l_{pom} étant le travail (négatif) fourni à la pompe par une source extérieure.

Dans notre exemple

$$e_{ent}^{pom} = e_{sor}^{cond} = 2{,}5 \text{ kJ/kg } (0{,}6 \text{ kcal/kg});$$

$$e_{sor}^{pom} = e_{ent}^{ch} = 18{,}8 \text{ kJ/kg } (4{,}5 \text{ kcal/kg}); \quad l_{pom} = 18{,}4 \text{ kJ/kg } (4{,}4 \text{ kcal/kg})$$

et

$$e_{q_{ent}}^{pom} = 17{,}6\left(1 - \frac{10 + 273{,}15}{29{,}2 + 273{,}15}\right) = 1{,}3 \text{ kJ/kg } (0{,}3 \text{ kcal/kg}).$$

Par conséquent,

$$\Delta L^{pom} = 2{,}5 - 18{,}8 + 18{,}4 = 2{,}1 \text{ kJ/kg } (0{,}5 \text{ kcal/kg}).$$

On voit que les résultats obtenus par la méthode exoergique de calcul des pertes d'énergie dans chacun des organes de l'installation motrice à vapeur coïncident, comme il fallait s'y attendre, dans les limites de précision admises (à 0,1 kcal/kg près), avec les valeurs qui ont été obtenues à l'aide de la méthode entropique (voir p. 442).

La fig. 11-19 représente un diagramme de flux d'exoergie dans l'installation motrice à turbine à vapeur que nous venons d'analyser. Ce diagramme ressemble dans une certaine mesure à celui de flux de chaleur (voir fig. 11-17). Pourtant, cette ressemblance n'est qu'apparente. L'exoergie de la chaleur obtenue par combustion dans le foyer de la chaudière est prise ici pour 100 % ; le diagramme montre quelle part d'exoergie est emportée sous forme de pertes d'énergie et dans quels organes de l'installation. On remarquera par simple examen de ce

diagramme qu'une partie du flux d'exoergie (bien que pratiquement négligeable) revient au cycle; c'est l'exoergie de l'eau condensée admise dans la pompe. Le diagramme de flux d'exoergie illustre de façon suggestive les calculs effectués plus haut.

Les méthodes d'analyse des cycles réels des installations motrices à vapeur sont aussi applicables aux cycles plus compliqués que nous étudions dans ce chapitre. Dans ce qui suit nous limiterons notre analyse aux cycles intérieurement réversibles de ces installations, en laissant aux soins du lecteur les cycles irréversibles.

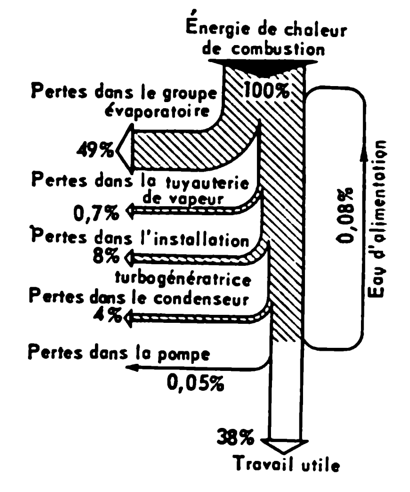


Fig. 11-19.

11-4. Cycle à resurchauffe de la vapeur

On sait (cf. par. 11-1 et 11-2) que lorsque la vapeur qui s'écoule dans la turbine est caractérisée par une forte teneur en eau liquide, elle exerce une influence néfaste sur la tenue des aubes et sur le rendement interne relatif ($\eta_{i.\ rel.}$) de la turbine, d'où un abaissement du rendement efficace de toute l'installation motrice à vapeur. Dans les turbines modernes, la valeur minimale admissible du titre de la vapeur à l'échappement de la turbine ne doit être inférieure à $x = 0{,}86$ à $0{,}88$.

Nous avons vu plus haut qu'un procédé permettant de réduire l'humidité de la vapeur sortant de la turbine consistait à surchauffer

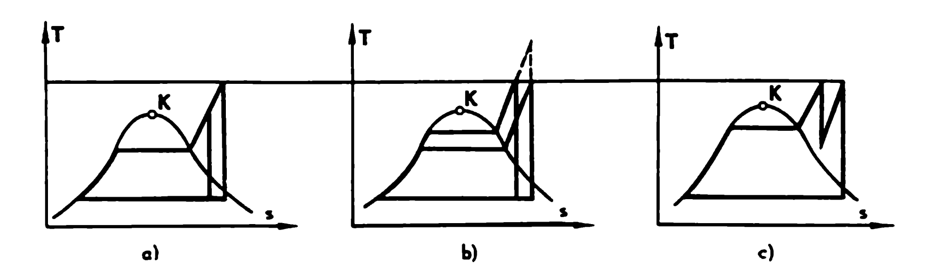


Fig. 11-20.

cette vapeur. La surchauffe de la vapeur augmente le rendement thermique du cycle et, en même temps, fait déplacer vers la droite, dans la zone des titres plus élevés, le point qui représente l'état de la vapeur à l'échappement de la turbine sur un diagramme *T-s* (fig. 11-20, *a*).

Nous avons aussi établi que pour la même valeur de la température de surchauffe de la vapeur, l'emploi d'une pression plus élevée augmentait le coefficient de remplissage du cycle et, partant, le rendement thermique de celui-ci, mais en même temps diminuait le titre de la vapeur à la sortie de la turbine et le rendement interne relatif de la turbine.

Une bonne solution serait d'augmenter davantage la température de surchauffe (ligne en traitillés sur la fig. 11-20, *b*). Cependant on a vu que cette augmentation de la température était limitée par

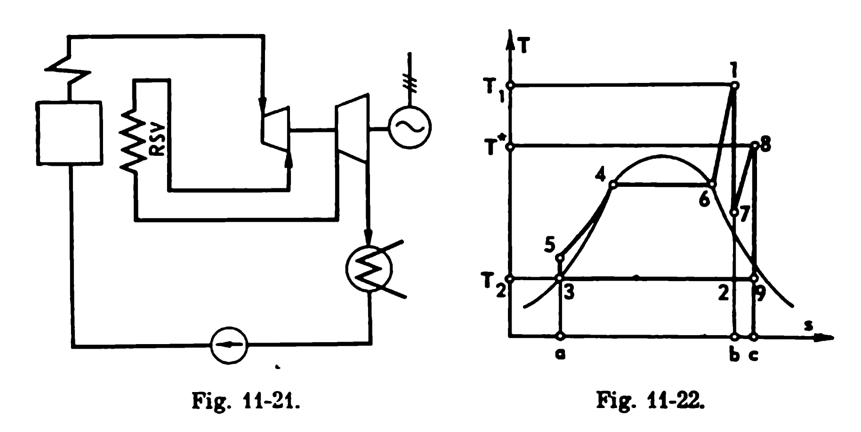


Fig. 11-21. Fig. 11-22.

les propriétés mécaniques des matériaux employés pour la construction et, qu'en outre, elle n'était pas justifiée économiquement vu les investissements supplémentaires qu'elle entraînait.

Un procédé permettant d'augmenter le titre x de la vapeur à la fin de sa détente est la resurchauffe de la vapeur. Cette opération s'effectue comme suit. Dès que le flux de vapeur qui produit du travail dans la turbine se détend jusqu'à une certaine pression $p^* > p_2$, il est sorti de la turbine et dirigé dans un surchauffeur complémentaire (appelé resurchauffeur de vapeur) placé, par exemple, sur le trajet des gaz de combustion de la chaudière. Dans cet appareil, la vapeur est portée jusqu'à une température T^*, puis elle est introduite de nouveau dans la turbine où elle se détend jusqu'à la pression p_2. Comme le montre le diagramme T-s de la fig. 11-20, *c*, la resurchauffe diminue l'humidité finale de la vapeur.

Le schéma de la fig. 11-21 représente une installation fonctionnant selon un cycle à resurchauffe (le resurchauffeur est désigné par RSV). La turbine qui utilise la resurchauffe de la vapeur est en fait constituée d'un ensemble de deux turbines, une à haute, l'autre à basse pression *, qui, en principe, sont distinctes. Les deux turbines

* Dans ces conditions, le rendement interne relatif de la partie haute pression de la turbine est plus élevé que celui de la partie basse pression.

peuvent être montées sur le même arbre accouplé à la génératrice électrique.

Le diagramme *T-s* de la fig. 11-22 représente le cycle intérieurement réversible d'une installation motrice à resurchauffe de la vapeur. On peut évidemment imaginer ce cycle comme étant constitué de deux cycles distincts: d'un cycle ordinaire de Rankine (cycle principal) *5-4-6-1-2-3-5* et d'un cycle complémentaire *2-7-8-9-2* (*7-8* étant l'isobare $p^* = \text{const}$). Ce faisant, on peut admettre formellement que le travail produit sur la portion *7-2* de l'adiabatique de détente dans le cycle principal est dépensé pour la compression adiabatique du fluide moteur sur la portion *2-7* du cycle complémentaire.

Le rendement thermique du cycle à resurchauffe peut s'exprimer par la relation

$$\eta_{th}^{res} = \frac{(i_1 - i_7) + (i_8 - i_9) - (i_5 - i_3)}{(i_1 - i_5) + (i_8 - i_7)}. \qquad (11\text{-}107)$$

Si le rendement thermique du cycle complémentaire

$$\eta_{th}^{compl} = \frac{(i_8 - i_9) - (i_7 - i_2)}{i_8 - i_7} \qquad (11\text{-}108)$$

est supérieur à celui du cycle principal

$$\eta_{th}^{prin} = \frac{(i_1 - i_2) - (i_5 - i_3)}{i_1 - i_5}, \qquad (11\text{-}109)$$

le rendement thermique du cycle à resurchauffe η_{th}^{res} sera plus élevé que celui d'un cycle de Rankine sans surchauffe (c'est-à-dire du cycle principal):

$$\eta_{th}^{res} > \eta_{th}^{prin}.$$

En effet, si $\eta_{th}^{compl} > \eta_{th}^{prin}$, cela signifie que le coefficient de remplissage du cycle complémentaire est plus grand que celui du cycle principal et, par conséquent, le coefficient de remplissage du cycle total, c'est-à-dire du cycle à resurchauffe, est plus élevé que celui du cycle principal.

La resurchauffe de la vapeur utilisée primitivement surtout pour diminuer l'humidité de la vapeur dans les derniers étages de la turbine est actuellement un moyen permettant d'augmenter le rendement thermique du cycle. De l'examen du diagramme *T-s* il ressort que si la resurchauffe de la vapeur est réalisée à partir d'une température pas trop basse jusqu'à une température voisine de T_1, le rendement thermique du cycle complémentaire sera nécessairement supérieur à celui du cycle principal, puisque dans ce cas le coefficient de remplissage du cycle complémentaire est beaucoup plus élevé que celui du cycle principal (fig. 11-23).

Le diagramme *i-s* de la fig. 11-24 représente un cycle à resurchauffe jusqu'à une température $T^* = T_1$.

Dans les installations motrices à vapeur modernes on utilise non seulement une resurchauffe unique mais aussi une resurchauffe double de la vapeur.

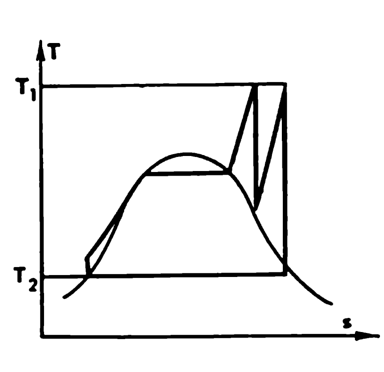


Fig. 11-23.

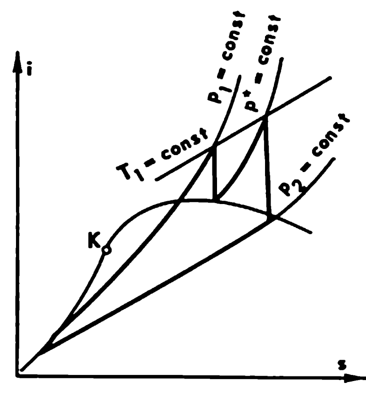


Fig. 11-24.

La resurchauffe de la vapeur utilisée dans les installations motrices à vapeur dans le but d'augmenter le rendement thermique de l'installation est analogue à l'apport de chaleur étagé dans les installations de turbines à gaz que nous avons étudié dans le par. 10-2.

11-5. Cycle à soutirage

Dans les installations de turbines à vapeur, de même que dans les turbines à gaz, pour augmenter le rendement thermique du cycle, on utilise la récupération de la chaleur.

Si l'installation motrice à vapeur fonctionne suivant un cycle de Rankine sans surchauffe de la vapeur et si la chaleur est entièrement récupérée, le rendement thermique d'un tel cycle sera égal, à celui d'un cycle de Carnot. Le diagramme *T-s* de la fig. 11-25, représente un cycle de Rankine à vapeur humide à récupération complète (il s'agit bien entendu de cycles intérieurement réversibles).

Quant au rendement thermique d'un cycle de Rankine à surchauffe de la vapeur il sera inférieur à celui d'un cycle de Carnot correspondant, même dans le cas d'une récupération limite; cela résulte immédiatement de l'examen du diagramme *T-s* de la fig. 11-26. Cependant, dans ce cas, le rendement thermique du cycle de Carnot s'accroît de façon appréciable (par rapport au cycle sans récupération).

Le cycle à récupération représenté sur la fig. 11-26 est un cycle théorique: nous avons vu au par. 10-2, que l'équidistance des lignes

de fourniture de chaleur (*3-4* sur la fig. 11-26) et d'extraction de chaleur (*7-2*) n'était réalisée que par l'emploi d'un récupérateur parfait.

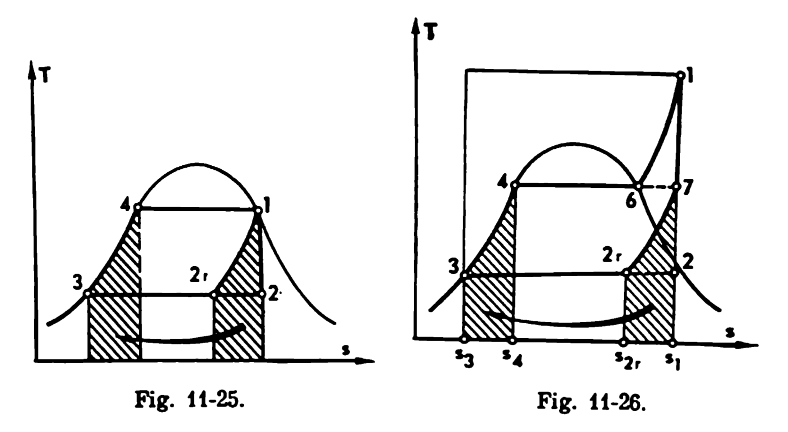


Fig. 11-25. Fig. 11-26.

Du diagramme *T-s* de la fig. 11-26 il résulte que le rendement thermique d'un cycle de Rankine à récupération limite peut s'exprimer par la relation:

$$\eta_{th}^{réc} = 1 - \frac{T_2 (s_{2r} - s_3)}{i_1 - i_4}. \qquad (11\text{-}110)$$

Dans le cas réel des installations motrices à vapeur, la récupération de la chaleur est obtenue au moyen de récupérateurs du type à surface ou à mélange qui sont des échangeurs de chaleur (réchauffeurs) dans lesquels on dirige une partie du débit total de la vapeur extraite aux étages intermédiaires de la turbine (cette extraction de vapeur s'appelle soutirage de récupération d'où le nom donné au cycle considéré). La vapeur est condensée dans les récupérateurs RRMI et RRMII, en réchauffant l'eau destinée à l'alimentation de la chaudière. La vapeur condensée elle-même peut être soit envoyée dans la chaudière soit mélangée avec le courant principal de l'eau d'alimentation (fig. 11-27). En toute rigueur, le cycle d'une installation motrice à vapeur employant la récupération de la chaleur ne peut pas être représenté dans un diagramme *T-s* plan parce que ce diagramme est construit pour une quantité constante de fluide

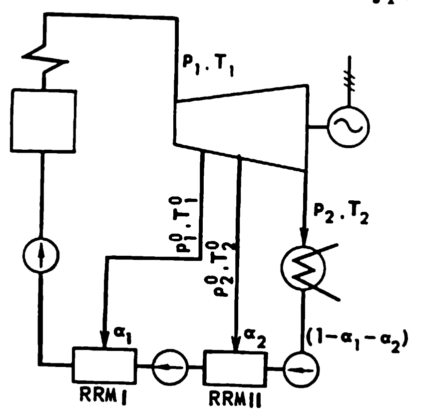


Fig. 11-27.

moteur alors que dans le cycle à soutirage la quantité du fluide moteur varie tout au long de la turbine. Aussi, lorsque plus loin

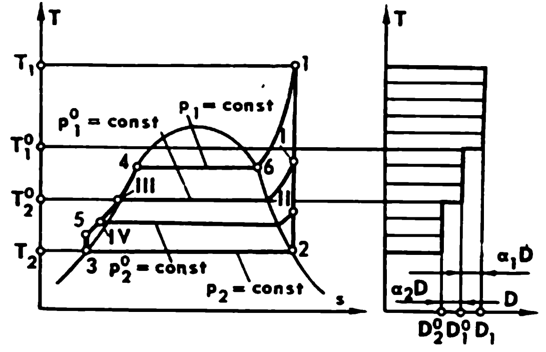


Fig. 11-28.

on examinera la représentation de ce cycle à soutirage dans le diagramme T-s plan (fig. 11-28) doit-on avoir en vue que cette repré-

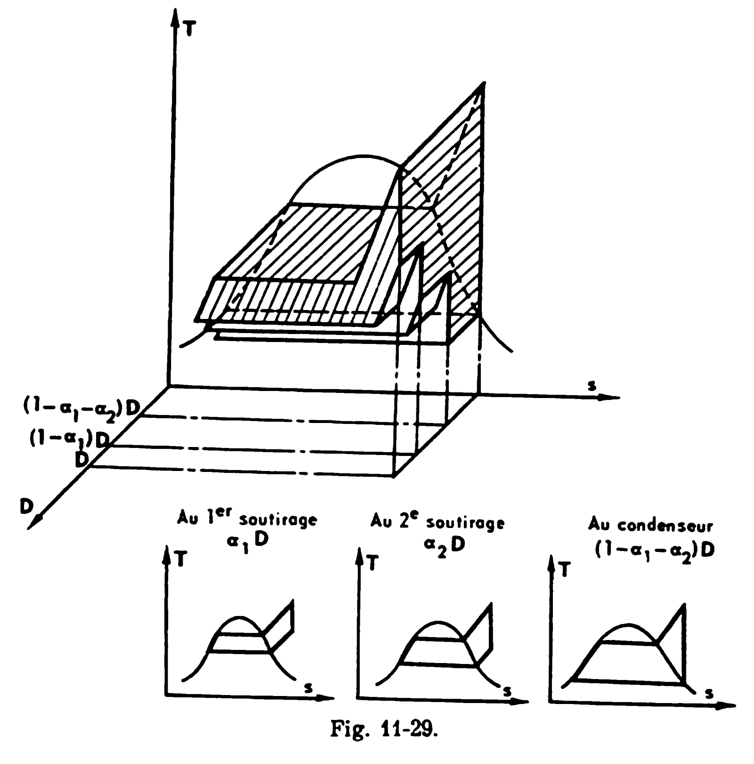


Fig. 11-29.

sentation n'est que conventionnelle : pour souligner ce fait, on a porté, à côté du diagramme T-s, un diagramme indiquant le débit de vapeur

le long de la turbine. Ce dernier diagramme se rapporte à la ligne *1-2* qui représente la détente adiabatique de la vapeur dans la turbine dans le diagramme *T-s*. On voit donc que sur la portion *1-2* du cycle la quantité de fluide moteur diminue lorsque la pression diminue et sur la portion *5-4* augmente lorsque la pression augmente (à l'eau d'alimentation venant du condenseur s'ajoute l'eau résultant de la condensation de la vapeur soutirée).

La représentation du cycle à soutirage serait absolument rigoureuse dans un système de coordonnées à trois dimensions. La fig. 11-29 représente un cycle à deux soutirages dans ce système de coordonnées. Dans la même figure sont montrés les diagrammes *T-s* des cycles réalisés par trois parties du débit total de vapeur : une correspond au premier soutirage ($\alpha_1 D$), l'autre au dieuxième soutirage ($\alpha_2 D$) et la troisième $[(1 - \alpha_1 - \alpha_2) D]$ est dirigée dans le condenseur. Cependant le système de coordonnées tridimensionnel ne trouve pas d'applications pratiques car il est difficile à l'usage.

L'emploi de récupérateurs du type à mélange, au lieu des récupérateurs à surface, dans l'installation de la fig. 11-27 exige la mise en œuvre de plusieurs pompes parce que l'augmentation de la pression de l'eau doit être réalisée d'une manière fractionnée : la pression de l'eau admise pour le réchauffage dans un récupérateur à mélange doit être égale à la pression de la vapeur soutirée dirigée dans ce récupérateur. Dans ce schéma, le nombre de pompes est d'une unité supérieur au nombre de soutirages.

Penchons plus en détail sur le cycle de l'installation à récupération employant deux réchauffeurs d'eau schématisés par la fig. 11-27 (le cycle considéré étant supposé intérieurement réversible). Désignons par α la portion du débit de fluide moteur soutirée. Si le débit total de vapeur admise dans la turbine est désigné par D, la quantité de vapeur soutirée et dirigée dans le premier récupérateur (RRMI) sera $\alpha_1 D$ kg/h et dans le deuxième récupérateur (RRMII) $\alpha_2 D$ kg/h.

Ainsi, la quantité de vapeur évoluant dans la turbine est égale à D kg/h avant le point correspondant au premier soutirage, à $(1 - \alpha_1) D$ kg/h après le point représentatif du premier soutirage et à $(1 - \alpha_1 - \alpha_2) D$ kg/h après le point figuratif du deuxième soutirage.

Le condenseur reçoit donc $(1 - \alpha_1 - \alpha_2) D$ kg/h de vapeur. Le deuxième réchauffeur reçoit $(1 - \alpha_1 - \alpha_2) D$ kg/h d'eau depuis le condenseur et $\alpha_2 D$ kg/h de vapeur résultant du deuxième soutirage ; par suite de leur mélange, le deuxième réchauffeur délivre $(1 - \alpha_1) D$ kg/h d'eau réchauffée. Le premier réchauffeur reçoit $(1 - \alpha_1) D$ kg/h d'eau du deuxième réchauffeur et $\alpha_1 D$ kg/h de vapeur du premier soutirage ; le mélange de l'eau et de la vapeur donne à la sortie du premier réchauffeur D kg/h d'eau réchauffée. Cette dernière est amenée dans la pompe et ensuite dans la chaudière.

Voyons à quels critères obéit le choix des valeurs de α_1 et α_2.

Les caractéristiques de la vapeur extraite de la turbine sont données. Désignons par p_{I}^{0} la pression de la vapeur sous laquelle est réalisé le premier soutirage et par p_{II}^{0} la pression du deuxième soutirage.

La quantité d'eau d'alimentation envoyée du condenseur au deuxième réchauffeur par la pompe sous la pression p_{II}^{0} est égale à $(1 - \alpha_1 - \alpha_2) D$ kg/h. Cette eau n'est pas portée à la température d'ébullition correspondant à la pression p_{II}^{0} ; la température de cette eau est un peu supérieure à T_2. Désignons l'enthalpie de cette eau par i_{II}^{eau}. En outre, le deuxième réchauffeur reçoit, sous

la même pression p^0_{II}, une quantité de vapeur surchauffée saturée égale à $\alpha_2 D$ kg/h. Désignons par i^{vap}_{II} l'enthalpie de la vapeur dans cet état. La valeur de α_2 est choisie de manière à obtenir, par le mélange de la vapeur surchauffée et de l'eau non portée à la température d'ébullition, une eau dont la température d'ébullition correspondrait à la pression p^0_{II}. L'enthalpie de l'eau saturée sous la pression p^0_I sera désignée par i^{eau}_{II}. Dans ces conditions, l'équation du bilan thermique pour le deuxième réchauffeur peut s'écrire sous la forme:

$$(i^{vap}_{II} - i^{eau'}_{II})\,\alpha_2 = (i^{eau'}_{II} - i^{eau}_{II})\,(1-\alpha_1-\alpha_2) \qquad (11\text{-}111)$$

Le premier réchauffeur reçoit $(1 - \alpha_1)\,D$ kg/h d'eau sous la pression p^0_I; désignons l'enthalpie de cette eau par i^{eau}_I. La quantité de vapeur surchauffée provenant du premier soutirage et dirigée dans le premier réchauffeur est égale à $\alpha_1 D$ kg/h; l'enthalpie de cette vapeur sera désignée par i^{vap}_I. Tout comme dans le deuxième réchauffeur, le débit de vapeur à envoyer au premier réchauffeur est choisi de manière à obtenir à la sortie du réchauffeur une eau portée à la température d'ébullition sous la pression p^0_I; l'enthalpie de cette eau sera désignée par $i^{eau'}_I$. L'équation du bilan thermique pour le premier réchauffeur peut s'écrire alors sous la forme

$$(i^{vap}_I - i^{eau'}_I)\,\alpha_1 = (i^{eau}_{I'} - i^{eau}_I)\,(1-\alpha_1). \qquad (11\text{-}112)$$

Des équations (11-111) et (11-112) on déduit

$$\alpha_1 = \frac{i^{eau}_{I'} - i^{eau}_I}{i^{vap}_{II} - i^{vap}_I} \qquad (11\text{-}113)$$

et

$$\alpha_2 = \frac{i^{eau'}_{II} - i^{eau}_{II}}{i^{vap}_{II} - i^{eau}_{II}}. \qquad (11\text{-}114)$$

Grâce aux réchauffeurs-récupérateurs de chaleur, l'eau admise dans la chaudière est déjà portée à la température T^0_I, c'est-à-dire à la température de saturation sous la pression p^0_I. L'enthalpie de l'eau dans cet état est égale à $i^{eau'}_I$*. La chaleur fournie dans la chaudière à 1 kg de fluide moteur grâce à la récupération s'exprime donc par la relation:

$$q^{réc}_I = i_1 - i^{eau'}_I. \qquad (11\text{-}115)$$

La quantité de chaleur cédée par 1 kg de vapeur dans le condenseur est égale à $(i_2 - i_3)$. Or, le condenseur ne recevant que $(1 - \alpha_1 - \alpha_2)$ kg sur chaque kilogramme de vapeur admise dans la turbine, il est donc évident que la chaleur cédée au condenseur par 1 kg de vapeur s'exprime par:

$$q^{réc}_2 = (i_2 - i_3)\,(1-\alpha_1-\alpha_2). \qquad (11\text{-}116)$$

Il en résulte, qu'en vertu de la relation générale (9-1), le rendement thermique d'un cycle à récupération à deux soutirages de la vapeur peut s'exprimer par l'équation:

$$\eta^{réc}_{th} = 1 - \frac{(i_2 - i_3)\,(1-\alpha_1-\alpha_2)}{i_1 - i^{eau'}_I} \qquad (11\text{-}117)$$

* L'accroissement d'enthalpie de l'eau lors de sa compression dans la pompe est négligé en raison de sa très faible valeur.

Le rendement thermique d'un cycle à soutirage peut être déterminé d'une autre façon :

1 kg de vapeur arrivant dans le condenseur produit dans la turbine un travail :

$$l_{1-\alpha_1-\alpha_2} = i_1 - i_2 ; \tag{11-118}$$

1 kg de vapeur dirigée dans le deuxième réchauffeur produit dans la turbine, avant le soutirage, un travail

$$l_{1-\alpha_1} = i_1 - i_{II}^{vap} ; \tag{11-119}$$

1 kg de vapeur dirigée dans le premier récupérateur produit dans la turbine, avant d'être soutirée, un travail

$$l_1 = i_1 - i_{I}^{vap}. \tag{11-120}$$

En tenant compte des relations (11-118) à (11-120), le travail du cycle à soutirage * peut s'exprimer par la relation

$$l_{cy} = (1-\alpha_1-\alpha_2)(i_1-i_2) + \alpha_2 (i_1 - i_{II}^{vap}) + \alpha_1 (i_1 - i_{I}^{vap}). \tag{11-121}$$

De cette dernière relation on déduit, en utilisant la relation (11-115), l'expression suivante pour le rendement thermique du cycle à soutirage :

$$\eta_{th}^{réc} = \frac{(1-\alpha_1-\alpha_2)(i_1-i_2) + \alpha_2 (i_1 - i_{II}^{vap}) + \alpha_1 (i_1 - i_{I}^{vap})}{i_1 - i_{I}^{eau'}}. \tag{11-122}$$

Enfin, le travail produit par la vapeur dans le cycle sera égal au travail qui serait développé par 1 kg de vapeur sans soutirage diminué du travail qui serait produit par les fractions de 1 kg de vapeur soutirées et dirigées dans les réchauffeurs (si elles s'étaient détendues dans la turbine jusqu'à la pression régnant dans le condenseur) :

$$l_{cy} = (i_1 - i_2) - \alpha_1 (i_{I}^{vap} - i_2) - \alpha_2 (i_{II}^{vap} - i_2). \tag{11-123}$$

Cela permet d'obtenir encore une relation exprimant le rendement thermique du cycle à deux soutirages

$$\eta_{th}^{réc} = \frac{(i_1 - i_2) - \alpha_1 (i_{I}^{vap} - i_2) - \alpha_2 (i_{II}^{vap} - i_2)}{i_1 - i_{I}^{eau'}}. \tag{11-124}$$

Il est évident que les expressions (11-117), (11-122) et (11-124) du rendement thermique $\eta_{th}^{réc}$ sont identiques.

Les équations exprimant le rendement thermique du cycle à récupération, ont une forme analogue quel que soit le nombre de soutirages. En particulier, pour un cycle à n soutirages on a une expression analogue à (11-124)

$$\eta_{th}^{réc} = \frac{i_1 - i_2 - \sum_{j=1}^{n} \alpha_j (i_j^{vap} - i_2)}{i_1 - i_{I}^{eau'}}. \tag{11-125}$$

L'analyse montre que l'augmentation du nombre de soutirages permet d'améliorer le rendement thermique du cycle, parce que la récupération de la chaleur s'approche dans ce cas de sa valeur limite

---

* Le travail absorbé par l'entraînement de la pompe est négligé.

(fig. 11-26). Cependant la contribution de chaque soutirage à l'accroissement du rendement du cycle est plus faible que celle du soutirage précédent. Cela est confirmé par la courbe de la fig. 11-30 qui traduit l'accroissement $\Delta\eta_{th}$ du rendement thermique du cycle en fonction du nombre n de soutirages; cette courbe est construite pour le cas d'une distribution uniforme du réchauffage par soutirages.

Dans les grandes turbines à vapeur modernes à paramètres élevés on emploie jusqu'à dix soutirages.

Le choix des points de soutirages de la vapeur qu'il faut diriger dans les réchauffeurs de récupération (autrement dit, le choix de

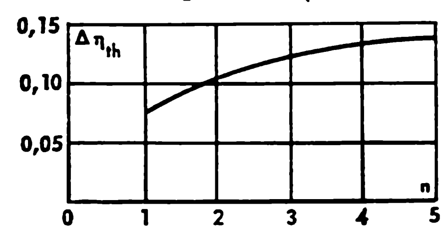


Fig. 11-30.

la température à laquelle est portée l'eau dans chacun des réchauffeurs *) fait l'objet d'une analyse spéciale qui sort du cadre du présent ouvrage. Nous nous contenterons d'indiquer que le choix de la distribution de réchauffage de récupération doit conférer à l'installation une efficacité économique maximale, efficacité qui est assurée dans la plupart des cas par l'augmentation du rendement thermique du cycle. Le rendement thermique du cycle est déterminé univoquement pour un nombre de soutirages infiniment grand (soutirage continu), mais lorsque ce nombre est fini, le rendement du cycle dépendra aussi de la manière dont les températures de réchauffage sont réparties par les récupérateurs.

11-6. Cycles moteurs à deux fluides

L'analyse des cycles des installations motrices à vapeur permet d'énoncer les conditions principales auxquelles doit satisfaire le fluide moteur optimal (au point de vue thermodynamique et de l'exploitation). Ces conditions sont les suivantes:

1. Le fluide moteur doit assurer un coefficient de remplissage du cycle aussi élevé que possible. A cet effet, le fluide moteur doit avoir à l'état liquide une chaleur spécifique à pression constante aussi petite que possible (dans ce cas, les isobares, dont la pente déterminée dans un diagramme T-s par la valeur de $(\partial T/\partial s)_p = T/c_p$

* Puisque, comme il a été indiqué plus haut, l'eau quitte le réchauffeur à l'état de saturation, la température de l'eau à la sortie d'un récupérateur à mélange est déterminée d'une manière univoque par la pression qui règne dans le réchauffeur et qui est égale à celle de la vapeur soutirée.

sera assez grande, se rapprocheront de la verticale). Il est également souhaitable que les constantes critiques du fluide moteur aient des valeurs aussi grandes que possible : pour une même température de saturation, le coefficient de remplissage le plus élevé est obtenu dans le cycle qui est décrit par un fluide moteur ayant les plus grandes constantes critiques.

2. Le fluide moteur doit avoir des propriétés qui assurent une valeur élevée de la température supérieure du cycle, avec un coefficient de remplissage assez grand et une pression pas trop élevée de la vapeur, c'est-à-dire des propriétés qui assureraient un rendement thermique élevé sans que les pressions de la vapeur ne prennent des valeurs trop élevées qui compliqueraient l'installation. D'autre part, la pression de saturation du fluide moteur à la température inférieure du cycle (c'est-à-dire à la température voisine de celle du milieu extérieur) ne doit pas être trop basse ; une pression de saturation trop basse impliquerait un vide poussé dans le condenseur, et donc des problèmes d'ordre technique bien complexes.

3. Le fluide moteur doit être peu coûteux. En outre, il doit être inoffensif aussi bien pour le personnel de service (c'est-à-dire ne pas être toxique) que pour les matériaux employés dans la construction de l'installation motrice (ne pas être agressif).

Malheureusement, on ne connaît pas encore de fluides moteurs qui rempliraient dans une mesure satisfaisante toutes ces conditions. L'eau, qui est le fluide le plus couramment utilisé dans les centrales thermiques modernes, ne satisfait pas à la première condition, celle d'avoir une chaleur spécifique peu élevée à l'état liquide mais satisfait à la seconde, i.e. possède une pression pas trop basse dans le condenseur : c'est donc un fluide moteur qui convient parfaitement pour la partie inférieure du cycle. Cependant, pour que le coefficient de remplissage d'un cycle de la vapeur d'eau soit élevé, il faut que les pressions soient grandes. Or, étant donné la valeur relativement faible de la température critique, le passage aux grandes pressions réduit la longueur de la partie isobare-isotherme du domaine à deux phases, ce qui a pour effet de diminuer la vitesse d'accroissement du coefficient de remplissage du cycle obtenu. Ceci explique justement que la valeur de la température moyenne à laquelle la chaleur est fournie au cycle de la vapeur d'eau soit relativement peu élevée, et entraîne, comme il a été montré au par. 11-3, des pertes d'énergie notables.

Les autres fluides moteurs présentent d'autres inconvénients. C'est ainsi, par exemple, que le mercure est caractérisé par une basse pression de saturation aux températures élevées et une grande valeur des constantes critiques $p_{cr} = 151$ MPa (1540 kgf/cm^2), $T_{cr} = 1490$ °C, alors qu'à la température de 550 °C sa pression de saturation n'est égale qu'à 1420 kPa (14,5 kgf/cm^2). Ces propriétés permettent de réaliser avec de la vapeur saturée de mercure un cycle de Rankine sans surchauffe mais avec un rendement thermique assez élevé. Cependant, aux températures voisines de celle du milieu

extérieur, la pression de saturation du mercure est trop faible: pour $T = 30$ °C on a $p_s = 0,36$ Pa ($3,7 \cdot 10^{-6}$ kgf/cm²), alors qu'à la pression qui règne généralement dans les condenseurs des turbines à vapeur ($p_s \approx 4$ kPa $\approx 0,04$ kgf/cm²) correspond une valeur trop élevée de la température de saturation du mercure $T_s = 217,1$ °C. Le rendement thermique d'un cycle dont la température inférieure aurait une si grande valeur serait médiocre. On voit donc que comme fluide moteur le mercure convient bien pour la partie supérieure et mal pour la partie inférieure du cycle.

Comme on ne dispose pas actuellement de fluides moteurs qui puissent satisfaire aux conditions énumérées plus haut dans tout l'intervalle de température du cycle, on peut réaliser un cycle thermique combinant deux fluides, chacun d'eux étant utilisé dans la partie où il présente les plus grands avantages.

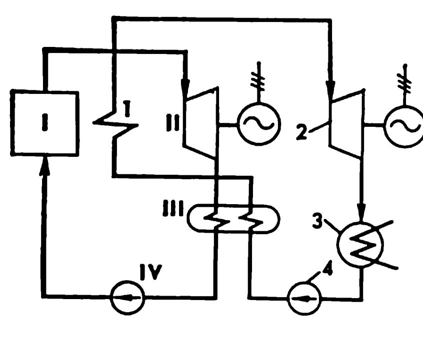


Fig. 11-31.

De tels cycles sont dits à deux fluides ou binaires. La fig. 11-31 représente une installation fonctionnant selon le cycle binaire mercure-eau.

La vapeur de mercure produite dans la chaudière *I* est admise, à l'état de saturation sous la pression p_1^{mer}, dans la turbine *II* où elle développe un travail qui est transmis à la génératrice électrique accouplée. La vapeur de mercure détendue, qui quitte la turbine sous la pression p_2^{mer}, est envoyée dans le condenseur-vaporisateur *III* où elle se condense. La pompe *IV* refoule le mercure liquide dans la chaudière *I* où il subit une nouvelle vaporisation. Dans la pompe la pression du mercure est portée de p_2^{mer} à p_1^{mer}.

Le condenseur vaporisateur est un échangeur thermique à surface dans lequel la chaleur dégagée par la condensation de la vapeur de mercure est transmise à l'eau de refroidissement. Grâce à cette chaleur, l'eau de circulation du condenseur est portée à la température d'ébullition et ensuite vaporisée. La vapeur d'eau saturée sèche produite dans le condenseur-vaporisateur est envoyée dans le surchauffeur *1* placé habituellement sur le trajet des gaz de combustion de la chaudière à vapeur de mercure. La vapeur d'eau surchauffée est admise à la pression p_1^{eau} dans la turbine *2* accouplée à la génératrice électrique. La vapeur d'eau détendue jusqu'à la pression p_2^{eau} se condense dans le condenseur *3*, après quoi la pompe *4* refoule l'eau liquide dans le condenseur-vaporisateur.

A remarquer que les débits du fluide moteur sont différents pour les circuits de mercure et de vapeur d'eau. La valeur du rapport du débit de vapeur de mercure à celui de vapeur d'eau est choisie à partir des considérations suivantes. Considérons par exemple un

cycle binaire mercure-eau dans lequel la vapeur de mercure saturée sèche décrit le cycle entre les pressions p_1^{mer} = 1180 kPa = 12 kgf/cm² (la température de saturation du mercure à cette pression T_1^{mer} = = 532,1 °C) et T_2^{mer} = 9,8 kPa = 0,1 kgf/cm² (la température de saturation T_2^{mer} = 250 °C), alors que dans le cycle de la vapeur d'eau les caractéristiques initiales de la vapeur d'eau sont : p_1^{eau} = = 3330 kPa = 34 kgf/cm² (T_s = 239,8 °C *) et T_1 = 400 °C pour la pression inférieure p_2^{eau} = 4 kPa = 0,04 kgf/cm².

La chaleur de vaporisation du mercure à la pression de 9,8 kPa (0,1 kgf/cm²) est r^{mer} = 299,0 kJ/kg (71,42 kcal/kg), alors que la différence d'enthalpie entre la vapeur d'eau saturée sèche et l'eau à la température de 28,6 °C, sur l'isobare de 3330 kPa = = 34kgf/cm² (c'est-à-dire la somme de la quantité de chaleur nécessaire pour porter à l'ébullition l'eau sortant du condenseur-vaporisateur et pour produire ensuite sa vaporisation) est égale à 2680 kJ/kg (640 kcal/kg). Il est donc évident que pour porter à l'ébullition et ensuite produire la vaporisation de 1 kg d'eau dans le condenseur-vaporisateur il est nécessaire d'enlever la chaleur produite par la condensation de 640/71,42 = 8,95 kg de vapeur de mercure. Ainsi, le débit de vapeur de mercure dans l'installation considérée doit être égal à 8,95 fois le débit de vapeur d'eau. Dans le cas général, ce rapport du débit de vapeur de mercure à celui de vapeur d'eau m_d est donné par la relation

$$m_d = \frac{i_1^{eau} - i_s^{eau}}{r^{mer}} \frac{1}{\eta_{c\text{-}v}}, \quad (11\text{-}126)$$

où $\eta_{c\text{-}v}$ est le rendement du condenseur-vaporisateur tenant compte des pertes de chaleur dans cet appareil.

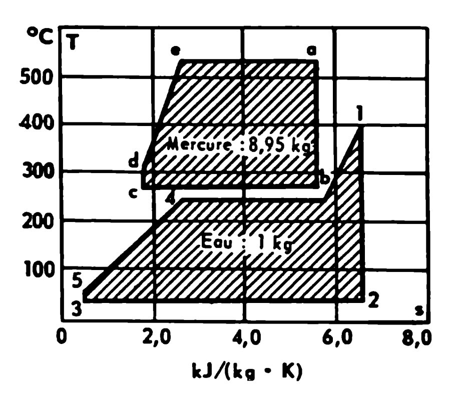


Fig. 11-32.

Le diagramme *T-s* du cycle binaire considéré est représenté sur la fig. 11-32. Ce diagramme est tracé pour 1 kg d'eau et 8,95 kg de mercure dans l'hypothèse de la réversibilité interne du cycle. La vapeur d'eau décrit un cycle habituel de Rankine à surchauffe. Le cycle décrit par le mercure est un cycle de Rankine à vapeur humide. Dans ce dernier cycle, *a-b* est la transformation adiabatique dans la turbine à mercure, *b-c* la transformation pendant laquelle la vapeur de mercure cède de la chaleur dans le condenseur-vapori-

* Il en résulte que dans le condenseur-vaporisateur la différence de température entre la vapeur de mercure en cours de condensation et l'eau en cours de vaporisation est égale à ΔT = 250,0 — 239,8 = 10,2 °C.

sateur, *c-d* la transformation dans la pompe à mercure et *d-e-a* la fourniture isobare de chaleur au mercure dans la chaudière à vapeur de mercure.

Le lecteur sera sans doute surpris : plus haut nous avons dit que d'une façon générale le cycle de Rankine à vapeur d'eau sans surchauffe n'était pas utilisé parce qu'à la fin de la détente dans la turbine la vapeur est caractérisée par une forte teneur en humidité, ce qui a pour effet de diminuer brusquement le rendement interne relatif de la turbine. Pourquoi donc un cycle à vapeur de mercure sans surchauffe peut-il être utilisé sans aucune restriction? Cela tient au fait que dans un diagramme *T-s* la courbe limite de droite du mercure a une pente bien plus grande que celle de la courbe correspondante pour l'eau. Pour cette raison, l'état de la vapeur de mercure à la sortie de la turbine se trouve dans le domaine de vapeur humide près de la courbe limite de droite, c'est-à-dire dans la zone des valeurs élevées du titre x.

Le rendement thermique d'un cycle binaire mercure-eau est donné par la relation:

$$\eta_{th}^{bin} = \frac{m_d l^{mer} + l^{eau}}{m_d q_1^{mer} + q_1^{eau}}, \tag{11-127}$$

où l^{mer} et l^{eau} sont respectivement les quantités de travail développées dans les cycles à vapeur de mercure et à vapeur d'eau et q_1^{mer} et q_1^{eau}, les quantités de chaleur fournies aux deux cycles superposés; les valeurs de l et q_1 sont rapportées, comme c'est l'usage, à 1 kg de fluide moteur, la différence entre les quantités de fluide moteur dans le cycle à vapeur de mercure et le cycle à vapeur d'eau étant prise en considération par le rapport m_d du débit de vapeur de mercure au débit de vapeur d'eau. Il est essentiel de remarquer que dans le cycle binaire considéré q_1^{eau} est la quantité de chaleur dépensée pour la surchauffe de la vapeur d'eau, c'est-à-dire que $q_1^{eau} = i_1 - i_6$ (puisque l'échauffement de l'eau jusqu'au point d'ébullition et sa vaporisation sont produits aux dépens de la chaleur de condensation de la vapeur de mercure).

Dans le cycle binaire que nous considérons:

$$l^{eau} = 3225 - 2066 = 1159 \text{ kJ/kg } (277{,}0 \text{ kcal/kg}) ;$$

$$q_1^{eau} = 3225 - 2929 = 296 \text{ kJ/kg } (70{,}9 \text{ kcal/kg}) ;$$

$$l^{mer} = 364 - 254 = 110 \text{ kJ/kg } (26{,}3 \text{ kcal/kg}) ;$$

$$q_1^{mer} = 364 - 35 = 329 \text{ kJ/kg } (78{,}7 \text{ kcal/kg}).$$

Etant donné que $m_d = 8{,}95$, la relation (11-127) permet d'obtenir

$$\eta_{th}^{bin} = \frac{8{,}95 \cdot 110 + 1159}{8{,}95 \cdot 329 + 296} = 0{,}66.$$

Calculons, pour comparer, les rendements thermiques séparément pour le cycle à vapeur d'eau et le cycle à vapeur de mercure:

$$\eta_{th}^{eau} = \frac{l^{eau}}{q_1^{eau}} = \frac{1159}{3102} = 0{,}37$$

(dans ce cas: $q_1^{eau} = i_1 - i_5 = 3102$ kJ/kg) et

$$\eta_{th}^{mer} = \frac{l^{mer}}{q_1^{mer}} = \frac{110}{329} = 0,33.$$

On voit que la superposition d'un cycle à vapeur de mercure à un cycle à vapeur d'eau permet d'améliorer considérablement le rendement thermique du cycle.

Outre le mercure, comme fluide moteur pour la partie supérieure d'un cycle binaire ont été proposés: l'oxyde de diphényle $(C_6H_5)_2O$, un mélange de 75% d'oxyde de diphényle et de 25 % de diphényle $C_6H_5C_6H_5$, le bromure d'antimoine $SbBr_3$, le bromure de silicium $SiBr_4$, le bromure d'aluminium Al_2Br_3, etc.

Remarquons que jusqu'à présent les cycles binaires ne sont pratiquement pas utilisés dans les installations motrices *. Cela s'explique surtout par les problèmes techniques délicats que pose la construction de telles installations.

11-7. Cycles de thermification

Au cours de la production d'énergie électrique dans les centrales thermiques, une grande quantité de chaleur est cédée en pure perte à la source froide, c'est-à-dire à l'eau de circulation du condenseur. Cette quantité de chaleur (q_2) transmise à la source froide peut être diminuée par une amélioration du rendement thermique du cycle, mais elle ne peut pas être supprimée totalement puisqu'en vertu du deuxième principe de la thermodynamique la transmission d'une certaine quantité de chaleur à la source froide est inévitable.

Si la transmission d'une certaine chaleur à la source froide est en principe inévitable, ne peut-on pas utiliser cette chaleur? On sait qu'une grande quantité de chaleur sous forme d'eau chaude et de vapeur est utilisée aussi bien dans l'industrie pour la réalisation de divers processus technologiques que dans la vie courante pour le chauffage et la distribution d'eau chaude.

Dans les centrales thermiques classiques équipées de turbines à vapeur à condensation, la pression de la vapeur dans le condenseur est maintenue à un niveau égal à environ 4 kPa (0,04 kgf/cm²), la condensation de la vapeur se produit donc à une température d'environ 28 ou 29 °C. La chaleur cédée à l'eau de circulation dans un tel condenseur est caractérisée par un potentiel de température bas et ne peut pas être utilisée aux besoins industriels ou domestiques; pour le chauffage industriel on emploie généralement la vapeur d'eau saturée sous une pression de 250 à 2000 ou 3000 kPa (c'est-à-dire d'environ 2,5 à 20 ou 30 kgf/cm²) et pour le chauffage domestique la vapeur d'eau saturée sous une pression de 150 à 260 kPa

* Quelques installations fonctionnant suivant le cycle binaire mercure-eau et ayant une puissance unitaire de 1800 à 20 000 kW ont été construites pendant les années 20 et 30.

(1,5 à 2,6 kgf/cm²) ou l'eau chaude dont la température atteint dans certaines installations une valeur de 180 °C.

Pour pouvoir utiliser la chaleur de condensation de la vapeur, il est nécessaire d'augmenter la pression dans le condenseur, c'est-à-dire d'élever la température de condensation de la vapeur. Or, l'augmentation de la température inférieure du cycle entraîne une diminution de son rendement thermique et donc une diminution de la production d'énergie électrique pour la même consommation du combustible. Aussi, cette formule présente-t-elle un désavantage économique pour le cycle proprement dit. Cependant, la possibilité d'obtenir de grandes quantités de chaleur capables de satisfaire aux besoins du chauffage industriel et domestique moyennant une réduction de la production d'énergie électrique s'avère rentable (elle supprime la nécessité de construire des chaudières spéciales qui, en règle générale, ont une faible puissance, un rendement médiocre et, de ce fait, exigent une consommation élevée de combustible; en outre la chaleur dégagée par la combustion et caractérisée donc par un haut potentiel de température est utilisée dans ces chaudières de façon peu rationnelle pour l'échauffement d'un fluide évoluant à basse température, ce qui n'est pas rentable parce que l'énergie utilisable du système s'en trouve diminuée).

La production combinée d'énergie électrique et de chaleur dans les centrales électriques thermiques porte le nom de *thermification*, et les turbines qui équipent les centrales de ce type sont dites *turbines de thermification*. En U.R.S.S., la thermification a pris un essor beaucoup plus grand que dans les autres pays parce que l'économie socialiste planifiée rend possible la réalisation de projets économiques complexes.

Parmi les centrales thermiques il faut faire une distinction entre celles qui assurent la production combinée d'énergie électrique et de chaleur et celles qui sont équipées de turbines à vapeur à condensation et ne produisent que de l'énergie électrique.

Le diagramme T-s de la fig. 11-33 représente le cycle d'une installation à production combinée d'énergie électrique et thermique. Sur ce diagramme, le travail développé au cours du cycle est représenté, comme à l'ordinaire, par l'aire *1-2-3-5-4-6-1* et la quantité de chaleur q_2 transmise à l'appareil extérieur d'utilisation par l'aire A-*3*-*2*-B-A.

Puisque, comme il a été dit plus haut, pour satisfaire aux besoins du chauffage industriel et domestique il est nécessaire de produire de la vapeur d'eau ou de l'eau chaude dans un intervalle relativement large de température et de pression, on utilise pour l'équipement des centrales divers types de turbines de thermification suivant les besoins en énergie thermique.

La fig. 11-34 représente schématiquement une centrale thermique équipée de turbines dites à vide bas. La pression dans le condenseur d'une telle turbine est maintenue à un niveau tel que la température de saturation de la vapeur soit suffisamment élevée pour assurer

l'échauffement voulu de l'eau de circulation. Cette eau, qui a été portée à la température nécessaire dans le condenseur, est envoyée vers les appareils de chauffage.

La fig. 11-35 montre le schéma d'une centrale produisant l'énergie à la fois sous forme électrique et thermique et utilisant à cette fin des turbines dites à contre-pression. Dans les installations de

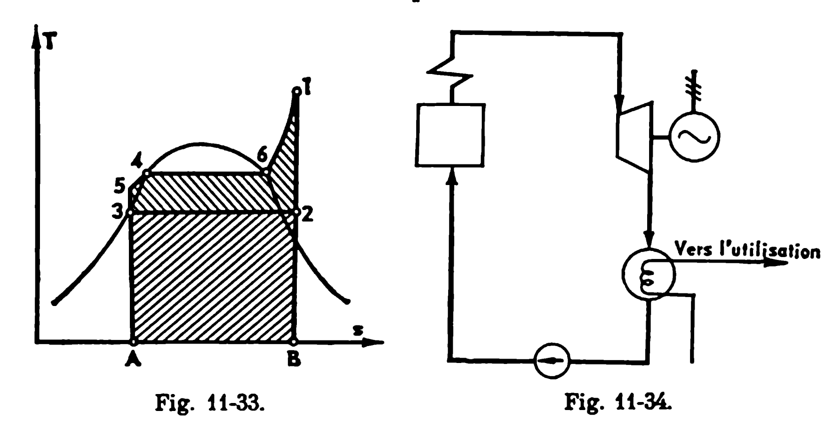


Fig. 11-33. Fig. 11-34.

ce type, le condenseur de vapeur est supprimé et la vapeur détendue, obtenue à la sortie de la turbine, est dirigée par une tuyauterie dans les appareils d'utilisation (chauffage industriel ou chauffage urbain) où elle cède sa chaleur et se condense, l'eau condensée étant renvoyée pour l'alimentation des chaudières. La pression de la vapeur à l'échappement de la turbine est fixée par les besoins de la production.

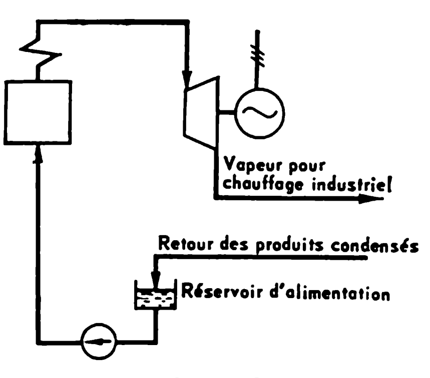


Fig. 11-35.

La fig. 11-36 schématise une centrale équipée de turbines à prélèvement de vapeur. Dans cette installation, une partie du débit total de vapeur dont les paramètres sont suffisamment grands, est prélevée aux étages intermédiaires de la turbine (de ce point de vue ce cycle à prélèvement de vapeur ressemble au cycle à soutirages avec récupérateurs). La vapeur prélevée peut être envoyée soit dans les appareils de chauffage industriel (prélèvement industriel) de manière que l'eau condensée revienne dans la chaudière de la centrale (fig. 11-36, *a*), soit dans des échangeurs-échauffeurs (EE), où elle réchauffe l'eau utilisée pour l'alimentation d'un réseau de chauffage urbain (prélèvement de thermification, fig. 11-36, *b*). Remarquons

que les centrales modernes destinées à la production combinée d'énergie électrique et de chaleur sont le plus souvent équipées de turbines à prélèvement de vapeur.

L'efficacité économique de telles centrales à production simultanée d'énergie électrique et thermique est caractérisée par un facteur appelé coefficient d'utilisation de la chaleur et défini par le

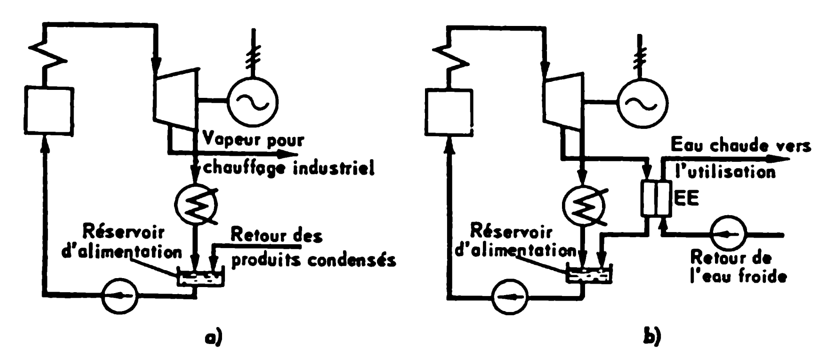


Fig. 11-36.

rapport de la somme du travail utile ($l_{él}$) développé dans le cycle et de la chaleur (q_2) transmise à l'appareil extérieur d'utilisation à la quantité de chaleur (q_1) dégagée par la combustion du combustible

$$K = \frac{l_{él} + q_2}{q_1} \tag{11-128}$$

ou, ce qui revient au même,

$$K = \frac{N + Q}{BQ_{inf}^{tr}}, \tag{11-129}$$

où N est la puissance électrique de l'installation, B la consommation horaire en combustible, Q_{inf}^{tr} la chaleur de combustion du combustible, Q la quantité de chaleur cédée à l'appareil extérieur d'utilisation.

La valeur de K est d'autant plus proche de l'unité que l'installation est plus perfectionnée, c'est-à-dire que les pertes de chaleur dans le groupe évaporatoire et dans la tuyauterie de vapeur, ainsi que les pertes mécaniques dans la turbine et les pertes mécaniques et électriques dans la génératrice électrique sont moins importantes.

CHAPITRE 12

CYCLES DE TRANSFORMATION DIRECTE DE L'ÉNERGIE THERMIQUE EN ÉNERGIE ÉLECTRIQUE

Les installations dans lesquelles la conversion de la chaleur en énergie électrique se produit sans passer par des étapes intermédiaires telles que la transformation de la chaleur en énergie cinétique du fluide moteur en mouvement et la transformation de cette énergie en énergie cinétique de rotation de l'arbre de la turbine et de l'arbre de la génératrice électrique accouplée à cette turbine sont appelées installations de transformation directe de l'énergie thermique en énergie électrique.

Elles sont représentées par les installations thermo-électriques et les convertisseurs thermo-électroniques. Le plus souvent, les générateurs magnétohydrodynamiques sont également rangés parmi ces installations bien que, comme nous le verrons plus loin, ce classement soit un peu arbitraire.

Aux installations de transformation directe de l'énergie se rattachent aussi les piles dites à combustibles dans lesquelles l'énergie chimique du combustible se trouve transformée directement en énergie électrique (sans passer par l'étape de transformation en chaleur) ainsi que les convertisseurs photo-électriques. Ces deux dernières installations ne seront pas étudiées dans le présent ouvrage.

12.1. Cycle de l'installation thermo-électrique

En 1821, le physicien allemand T. Seebeck a découvert un effet qui consiste en l'apparition d'une différence de potentiel dans un circuit composé de deux conducteurs de nature différente lorsque les points de soudure de ces conducteurs sont maintenus à des différentes températures (fig. 12-1). Ce phénomène porte le nom d'*effet thermo-électrique* ou d'*effet Seebeck*. La différence de potentiel due à l'effet Seebeck s'appelle *force électromotrice thermo-électrique* (f.é.m. thermo-électrique). Le circuit électrique qui est le siège d'une f.é.m. thermo-électrique est dit circuit thermo-électrique et les matériaux dont est constitué ce circuit portent le nom de *thermo-électrodes*.

La f.é.m. thermo-électrique est proportionnelle à la différence entre les températures des soudures du circuit thermo-électrique:

$$\Delta E = \alpha \Delta T, \tag{12-1}$$

ou, sous forme différentielle

$$dE = \alpha dT, \tag{12-1a}$$

E étant la f.é.m. thermo-électrique et α le coefficient de proportionnalité.

Il découle de (12-1a) que le coefficient α est numériquement égal à la valeur de la f.é.m. thermo-électrique obtenue pour une différence de température des soudures égale à 1 degré. Le coefficient

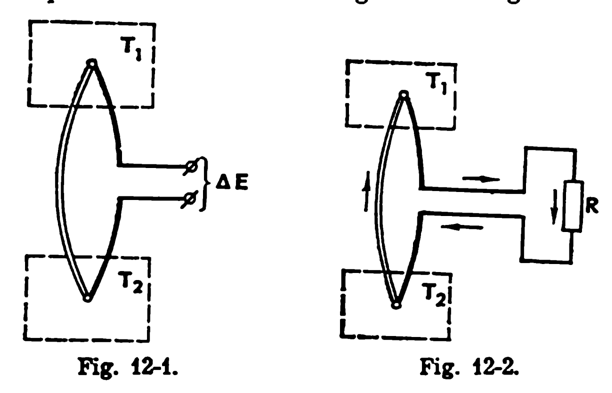


Fig. 12-1. Fig. 12-2.

thermo-électrique α est généralement mesuré en volts par degré (ou en millivolts par degré). Dans le cas général, la valeur de α est fonction de la température. Pour simplifier, nous admettrons que α est indépendant de la température.

L'intégration de l'équation (12-1a), dans l'hypothèse $\alpha \neq f(T)$, donne

$$E_1 - E_2 = \alpha (T_1 - T_2), \tag{12-2}$$

où les indices 1 et 2 se rapportent respectivement à la soudure chaude et à la soudure froide du circuit thermo-électrique (convenons d'appeler soudure chaude celle dont la température est plus élevée, l'autre étant la soudure froide).

Il est évident que si le circuit thermo-électrique est fermé sur une résistance électrique extérieure (enroulement d'un moteur électrique, élément de chauffage électrique, etc.), il sera parcouru par un courant électrique (fig. 12-2).

Si l'on permute les températures des soudures (c'est-à-dire, si la soudure de température T_1 est placée dans le milieu de température T_2 et inversement, le courant dans le circuit aura la même intensité que pour les températures précédentes mais il circulera dans le sens opposé.

L'effet Seebeck est utilisé dans la technique des mesures: les appareils de conception simple destinés à la mesure des différences de températures sont constitués par des thermo-couples, c'est-à-dire des circuits thermo-électriques qui deviennent le siège d'une f.é.m. thermo-électrique lorsque les soudures sont portées à des températures différentes. Ayant mesuré la valeur de la f.é.m. thermo-électrique et connaissant la température de l'une des soudures, on peut déterminer la température du milieu dans lequel est placée la deuxième soudure (il faut bien sûr connaître la valeur de α qui est déterminée par un étalonnage préliminaire).

L'effet thermo-électrique peut être également utilisé pour la production d'énergie électrique. L'idée de la construction d'un générateur thermo-électrique basé sur l'effet Seebeck a été avancée pour la première fois dès 1885 par le physicien anglais D. Rayleigh. Pourtant, pendant longtemps cette idée n'a pas pu être matérialisée parce que les matériaux thermo-électriques de l'époque ne permettaient de construire que des générateurs thermo-électriques de très faible rendement thermique. En 1929, le physicien soviétique A. Ioffé prédisait un grand avenir aux générateurs thermo-électriques équipés de semiconducteurs. Cette prédiction allait être vite confirmée par les travaux ultérieurs de A. Ioffé, de ses collaborateurs et d'autres savants étrangers. De nos jours, les générateurs thermo-électriques à semiconducteurs trouvent un champ d'applications de plus en plus large.

Examinons encore un effet physique étroitement lié à l'effet Seebeck. Il s'agit de l'effet découvert en 1834 par le physicien français J. Peltier. Cet effet peut être énoncé comme suit. Si l'on fait passer un courant électrique à travers un circuit constitué de deux conducteurs de nature différente, l'une des soudures unissant ces conducteurs se réchauffe tandis que l'autre se refroidit. Si l'on inverse le sens du courant, la soudure qui absorbait de la chaleur, en dégagera et celle qui en dégageait en absorbera. Dans ces conditions, la quantité de chaleur Q absorbée ou dégagée par la soudure est proportionnelle à l'intensité du courant I:

$$Q = \Pi I; \tag{12-3}$$

le coefficient de proportionnalité Π étant appelé coefficient de Peltier.

On peut montrer qu'entre le coefficient de Peltier et le coefficient thermo-électrique α on a la relation suivante:

$$\Pi = \alpha T. \tag{12-4}$$

En tenant compte de cette relation, on peut écrire l'équation (12-3) sous la forme

$$Q = \alpha T I. \tag{12-5}$$

Dès que, en vertu de l'effet Seebeck, un courant électrique commence à circuler à travers un circuit thermo-électrique, il fait immé-

diatement jouer l'effet Peltier : sous l'action de ce courant la soudure chaude commence à emprunter de la chaleur au milieu ambiant (désignons cette chaleur par Q_1^p), alors que la soudure froide commence à dégager de la chaleur (Q_2^p) dans le milieu ambiant *.

Passons maintenant à l'analyse des phénomènes qui se déroulent dans un générateur thermo-électrique. Comme toutes les machines thermiques, le générateur thermo-électrique ne peut transformer la chaleur en travail que dans le cas où il dispose de deux sources de chaleur de températures différentes.

Comme précédemment, nous appellerons source chaude le milieu dont la température T_1 est plus élevée (celui qui renferme la soudure chaude du circuit thermo-électrique) et source froide le milieu dont la température T_2 est plus basse (qui contient la soudure froide).

La f.é.m. qui prend naissance dans le circuit s'exprime conformément à l'équation (12-2) par:

$$\Delta E = \alpha (T_1 - T_2),$$

où T_1 et T_2 sont les températures des soudures, $T_1 > T_2$. Si ce circuit est fermé sur une résistance extérieure quelconque, il est parcouru par un courant d'intensité I. La quantité de chaleur empruntée par la soudure chaude à la source chaude a, en vertu de l'équation (12-5), pour valeur

$$Q_1^p = \alpha T_1 I, \tag{12-6}$$

alors que la quantité de chaleur cédée par la soudure froide à la source froide s'exprime par

$$Q_2^p = \alpha T_2 I. \tag{12-7}$$

On sait que le courant électrique passant à travers un circuit électrique comportant une différence de potentiel produit un travail L égal au produit de l'intensité de ce courant par la différence de potentiel, c'est-à-dire

$$L = \alpha (T_1 - T_2) I. \tag{12-8}$$

Si l'on désigne par r la résistance électrique des thermo-électrodes proprement dites et par R la résistance extérieure, le travail du courant électrique, dont la valeur est déterminée par l'équation (12-8), sera dépensé pour vaincre la résistance interne (les pertes Joule Q_J à l'intérieur du générateur thermo-électrique) et la résistance extérieure, c'est-à-dire pour produire le travail extérieur utile L_{cy}. On peut donc écrire

$$\alpha (T_1 - T_2) I = Q_J + L_{cy}, \tag{12-9}$$

* L'indice « p » indique que cette chaleur est liée à l'effet Peltier.

d'où l'on obtient l'expression pour la quantité de travail fourni au consommateur extérieur

$$L_{cy} = \alpha (T_1 - T_2) I - Q_J. \tag{12-10}$$

Quant à la chaleur Joule Q_J dégagée dans les électrodes du générateur thermo-électrique, on peut, avec un degré de précision suffisant, considérer qu'une moitié est transmise à la soudure chaude (c'est-à-dire à la source chaude) et l'autre moitié à la soudure froide (donc, à la source froide).

La température de la soudure chaude étant supérieure à celle de la soudure froide, une certaine quantité de chaleur (désignons-la par Q_λ) passera directement de la source chaude à la source froide par conduction à travers les thermo-électrodes.

Ainsi, au cours du fonctionnement du générateur thermo-électrique, la source chaude fournit la chaleur Peltier Q_1^p et la chaleur $\dot{Q}_\lambda$ transmise par conduction. En même temps, la source chaude «récupère» à peu près la moitié de la chaleur dégagée par l'effet Joule dans les thermo-électrodes. Donc la quantité de chaleur Q_1 fournie par la source chaude a pour valeur :

$$Q_1 = Q_1^p + Q_\lambda - \frac{1}{2} Q_J. \tag{12-11}$$

La source froide reçoit la chaleur Peltier Q_2^p, la chaleur Q_λ transmise par la source chaude par conduction à travers les thermo-électrodes et la deuxième moitié de la chaleur dégagée par l'effet Joule dans les thermo-électrodes. On peut donc écrire

$$Q_2 = Q_2^p + Q_\lambda + \frac{1}{2} Q_J. \tag{12-12}$$

Le travail utile produit par le générateur thermo-électrique et transmis à l'appareil récepteur extérieur est égal, en vertu du premier principe de la thermodynamique, à

$$L_{cy} = Q_1 - Q_2.$$

En portant dans cette relation les expressions de Q_1 et Q_2 tirées des équations (12-10) et (12-11), on obtient

$$L_{cy} = Q_1^p - Q_2^p - Q_J. \tag{12-13}$$

En substituant dans cette relation à Q_1^p et Q_2^p leurs valeurs données par les équations (12-6) et (12-7), on obtient

$$L_{cy} = \alpha (T_1 - T_2) I - Q_J,$$

ce qui coïncide, comme il fallait s'y attendre, avec la relation (12-10).

La valeur du travail L_{cy} transmis au récepteur extérieur peut évidemment s'exprimer aussi sous la forme

$$L_{cy} = I^2 R, \tag{12-14}$$

où R est la résistance électrique du récepteur extérieur recevant l'énergie électrique produite par le générateur thermo-électrique.

En vertu de la définition générale (3-10)

$$\eta_{th} = \frac{L_{cy}}{Q_1}$$

et compte tenu de (12-11) et (12-14) l'expression donnant le rendement thermique du cycle d'un générateur thermo-électrique s'écrit sous la forme:

$$\eta_{th} = \frac{I^2 R}{Q_1^p + Q_\lambda - \frac{1}{2} Q_J}. \tag{12-15}$$

Si le générateur considéré fonctionnait sans pertes irréversibles (pertes par effet Joule et par conduction), son rendement thermique serait égal à celui d'un cycle de Carnot. En effet, si l'on pose $Q_\lambda = 0$ et $Q_J = 0$, les relations (12-10), (12-11) et (12-6) donnent:

$$L_{cy} = \alpha (T_1 - T_2) I \tag{12-16}$$

et

$$Q_1 = \alpha T_1 I. \tag{12-17}$$

En portant ces valeurs de L_{cy} et Q_1 dans l'équation (3-10)

$$\eta_{th} = \frac{L_{cy}}{Q_1},$$

on obtient

$$\eta_{th} = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

c'est-à-dire l'expression du rendement thermique d'un cycle de Carnot.

Remarquons, pour bien fixer les idées, que le rendement thermique d'un générateur fonctionnant sans pertes irréversibles est égal au rendement thermique d'un cycle de Carnot quelle que soit la loi $\Delta E = f(T)$ et pas seulement pour la loi linéaire (12-2).

La quantité de chaleur Q_λ transmise par conduction à travers les deux électrodes a pour expression

$$Q_\lambda = \frac{\lambda_I \sigma_I + \lambda_{II} \sigma_{II}}{l} (T_1 - T_2), \tag{12-18}$$

où λ est le coefficient de conductibilité thermique de la thermo-électrode; l et σ sont respectivement la longueur et l'aire de la section transversale de la thermo-électrode, alors que les indices I et II se rapportent aux deux électrodes du circuit thermo-électrique (ces deux électrodes étant supposées de longueur égale).

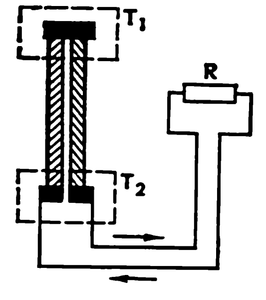


Fig. 12-3.

Le circuit thermo-électrique d'un générateur thermo-électrique est généralement réalisé comme l'indique la fig. 12-3: le circuit est coupé le plus souvent non pas au milieu de l'une des thermo-électrodes mais dans la soudure froide (ce qui est beaucoup plus commode au point de vue de la construction).

Les électrodes sont reliées l'une à l'autre dans les soudures chaude et froide par des plaques de commutation (hachurées sur la fig. 12-3) faites en matériaux bons conducteurs, en cuivre par exemple. Les thermo-éléments du générateur peuvent être couplés en série ou en parallèle suivant la nature du récepteur d'énergie.

En posant

$$\frac{\lambda_I \sigma_I + \lambda_{II} \sigma_{II}}{l} = \Lambda, \tag{12-19}$$

ou peut écrire l'équation (12-18) sous la forme

$$Q_\lambda = \Lambda (T_1 - T_2). \tag{12-20}$$

La valeur de Q_J est donnée par l'expression:

$$Q_J = I^2 r, \tag{12-21}$$

où r est la résistance des thermo-électrodes.

La valeur de r peut être calculée au moyen de la relation bien connue:

$$r = \left(\frac{\rho_I}{\sigma_I} + \frac{\rho_{II}}{\sigma_{II}} \right) l, \tag{12-22}$$

où ρ est la résistivité du matériau de la thermo-électrode.

Désignons par ν le rapport de la résistance extérieure R à la résistance interne r:

$$\nu = \frac{R}{r}. \tag{12-23}$$

En portant dans l'équation (12-10) les valeurs de Q_J et de L_{cy} tirées des équations (12-21) et (12-14), on obtient l'expression suivante pour l'intensité du courant dans le circuit du générateur thermo-électrique

$$I = \frac{\alpha (T_1 - T_2)}{r + R} \tag{12-24}$$

ou encore, compte tenu de (12-23),

$$I=\frac{\alpha(T_1-T_2)}{r(1+\nu)}. \tag{12-25}$$

La substitution de cette expression à I dans les équations (12-6), (12-14) et (12-21) donne:

$$Q_1^{\mathrm{p}}=\frac{\alpha^2 T_1(T_1-T_2)}{r(1+\nu)}, \tag{12-26}$$

$$L_{\mathrm{cy}}=\frac{\alpha^2(T_1-T_2)^2\nu}{r(1+\nu)^2} \tag{12-27}$$

et

$$Q_{\mathrm{J}}=\frac{\alpha^2(T_1-T_2)^2}{r(1+\nu)^2}. \tag{12-28}$$

En utilisant les relations (12-26), (12-27), (12-28) et (12-20), ou peut écrire l'équation (12-15) fournissant le rendement thermique d'un générateur thermo-électrique sous la forme suivante:

$$\eta_{\mathrm{th}}=\frac{\dfrac{\alpha^2(T_1-T_2)^2\nu}{r(1+\nu)^2}}{\dfrac{\alpha^2 T_1(T_1-T_2)}{r(1+\nu)}+\Lambda(T_1-T_2)-\dfrac{1}{2}\dfrac{\alpha^2(T_1-T_2)^2}{r(1+\nu)^2}}. \tag{12-29}$$

En effectuant des transformations peu compliquées, on en déduit

$$\eta_{\mathrm{th}}=\frac{T_1-T_2}{T}\,\frac{1}{1+\dfrac{\Lambda r}{\alpha^2}\dfrac{(1+\nu)^2}{T_1\nu}+\dfrac{1}{2}\dfrac{T_1+T_2}{T_1\nu}}. \tag{12-29a}$$

Cette expression montre que le rendement thermique du générateur thermo-électrique dépend des températures T_1 et T_2, de la valeur de ν et des propriétés des matériaux des électrodes thermoélectriques (grandeurs Λ, r et α).

Le rapport $(T_1-T_2)/T_1$ qui figure au second membre de cette équation représente le rendement thermique d'un cycle de Carnot réalisé entre les températures T_1 et T_2

$$\eta_{\mathrm{th}}^{\mathrm{C}}=\frac{T_1-T_2}{T_1}.$$

Il est évident que la deuxième fraction du second membre de l'équation (12-29a) est toujours inférieure à l'unité: elle tient compte de la diminution du rendement thermique du générateur thermoélectrique par rapport au rendement thermique d'un cycle de Carnot, cette diminution étant due aux pertes par conduction et par effet Joule.

La quantité $\Lambda r/\alpha^2$ dépend uniquement des propriétés des matériaux dont les thermo-électrodes sont faites et des dimensions géométriques de celles-ci.

Posons

$$z=\frac{\alpha^2}{\Lambda r}. \tag{12-30}$$

De (12-29a) il résulte que la valeur de η_{th} est d'autant plus élevée que celle de $\Lambda r/\alpha^2$ est plus petite, autrement dit, que la valeur de z est plus grande.

En d'autres termes, le rendement thermique est d'autant plus grand que la conductibilité thermique et la résistance électrique des thermo-électrodes sont plus faibles, c'est-à-dire que les pertes irréversibles par conduction et effet Joule sont moins importantes *.

En portant dans (12-30) les valeurs de Λ et r données par les équations (12-19) et (12-22), on obtient

$$z=\frac{\alpha^2}{\lambda_I\rho_I+\lambda_{II}\rho_I\frac{\sigma_{II}}{\sigma_I}+\lambda_I\rho_{II}\frac{\sigma_I}{\sigma_{II}}+\lambda_{II}\rho_{II}}. \tag{12-31}$$

L'examen de cette relation montre que la valeur de z dépend non seulement des propriétés physiques des matériaux des thermo-électrodes (α, λ_I, λ_{II}, ρ_I et ρ_{II}) mais aussi du rapport σ_I/σ_{II} qui existe entre les aires des sections transversales des thermo-électrodes. Pour déterminer la valeur du rapport σ_I/σ_{II} qui rend maximal z (désignons ce maximum par z^*), il convient de différentier l'équation (12-31) par rapport à σ_I/σ_{II} et d'annuler l'expression obtenue. Par suite de cette opération on obtient:

$$\frac{\sigma_I}{\sigma_{II}}=\sqrt{\frac{\rho_I\lambda_{II}}{\rho_{II}\lambda_I}}, \tag{12-32}$$

par conséquent

$$z^*=\left(\frac{\alpha}{\sqrt{\rho_I\lambda_I}+\sqrt{\rho_{II}\lambda_{II}}}\right)^2. \tag{12-33}$$

Si $\rho_I\approx\rho_{II}$ et $\lambda_I\approx\lambda_{II}$, il vient

$$z^*=\frac{\alpha^2}{4\rho\lambda}. \tag{12-33a}$$

De même, pour déterminer le rendement thermique maximal, il faut différentier l'équation (12-29a) par rapport à ν et annuler le résultat obtenu. Ce calcul montre que le rendement thermique du générateur thermo-électrique prend sa valeur maximale pour

$$\nu^*=\sqrt{z\frac{T_1+T_2}{2}+1}. \tag{12-34}$$

En vertu de l'équation (10-29a), le rendement thermique a dans ce cas pour valeur

$$\eta_{th}=\eta_{th}^C\frac{1}{1+\frac{2(1+\nu^*)}{zT_1}}, \tag{12-35}$$

* C'est à A. Ioffé qu'on doit l'emploi du complexe z comme grandeur principale caractérisant les propriétés des matériaux utilisés pour la construction des thermo-électrodes.

d'où, en substituant à z sa valeur tirée de l'équation (12-34), il vient :

$$\eta_{th} = \eta_{th}^{C} \frac{\nu^* - 1}{\nu^* + \frac{T_2}{T_1}}. \qquad (12\text{-}35a)$$

Si, dans l'équation (12-15), on néglige la quantité $\frac{1}{2}Q_{\bar{J}}$, étant donné sa petitesse devant $(Q_P + Q_\lambda)$, l'équation (12-35a) peut être mise sous la forme

$$\eta_{th} = \eta_{th}^{C} \frac{\tilde{\nu}^* - 1}{\tilde{\nu}^* + 1}, \qquad (12\text{-}36)$$

où

$$\tilde{\nu}^* = \sqrt{1 + z^* T_1}. \qquad (12\text{-}37)$$

L'équation (12-36) donne une valeur approchée du rendement thermique η_{th}. La différence entre cette valeur approchée et la valeur exacte fournie par l'équation (12-35a) est d'autant plus petite que la valeur elle-même de η_{th} est moins élevée. Les équations (12-36) et (12-37) sont parfois plus commodes pour les calculs d'estimation puisque $\tilde{\nu}^*$ ne dépend que de T_1.

La fig. 12-4 reproduit les courbes de variation de η_{th} du générateur thermo-électrique en fonction de z, pour différentes valeurs de T_1 et pour T_2 = 300 K, obtenues à partir de l'équation (12-35a).

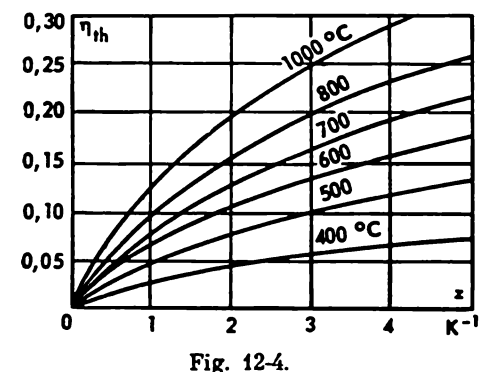


Fig. 12-4.

La construction de générateurs thermo-électriques efficaces dépend d'une éventuelle création de matériaux pour les thermocouples caractérisés par une haute valeur de z. En outre, il est important que ces matériaux soient résistants aux températures élevées.

Signalons à ce propos que les valeurs de z des métaux purs et des alliages de métaux sont peu élevées. Ainsi, par exemple, pour un métal dont α = 40 µV/K, $\rho = 0{,}5 \cdot 10^{-6}$ Ω·m et $\lambda =$ = 10 W/(cm·K) (les paramètres de cet ordre de grandeur caractérisent toute une série de métaux), l'équation (12-33a) donne $z =$ $= 8 \cdot 10^{-5}$ K^{-1}. Avec de telles valeurs de z le rendement thermique du générateur thermo-électrique est de l'ordre de quelques centièmes de p. cent.

Les semiconducteurs sont caractérisés par des valeurs de z considérablement plus élevées. Actuellement, les semiconducteurs les plus employés pour la construction de thermo-électrodes sont à base de tellure et parmi ceux qui présentent le plus grand intérêt il con-

vient de citer Bi_2Te_3 et PbTe. Pour Bi_2Te_3 les valeurs de z varient approximativement de $3 \cdot 10^{-3}$ à $1 \cdot 10^{-3}$ K^{-1} lorsque la température s'élève de 200 à 700 °C et pour PbTe de $2 \cdot 10^{-3}$ à $0,5 \cdot 10^{-3}$ K^{-1} pour la même élévation de la température. La résistance de ces semiconducteurs à la chaleur est malheureusement trop faible. La température de fusion est égale à 584 °C pour Bi_2Te_3 et à 922 °C pour PbTe. Cet inconvénient limite l'intervalle de température dans lequel peuvent être utilisées les thermo-électrodes construites avec ces semiconducteurs. Aux températures plus élevées, on utilise des thermo-électrodes semiconductrices réalisées à partir des oxydes (tels que Cr_2O_3 dont $z = 1,35 \cdot 10^{-4}$ K^{-1}; Cr_2O_3 + 1 % NiO: $z = 5,3 \cdot 10^{-4}$ K^{-1}; Cr_2O_3 + 5 % NiO: $z = 1,4 \cdot 10^{-4}$ K^{-1}) et des siliciures (tels que $MnSi_2$ dont $z = 0,7 \cdot 10^{-3}$ K^{-1}; $CrSi_2$: $z = 0,6 \times 10^{-4}$ K^{-1}; $MoSi_2$: $z = 4 \cdot 10^{-5}$ K^{-1}). A l'heure actuelle, les siliciures peuvent être rangés parmi les matériaux qui offrent les meilleures caractéristiques pour la construction de thermo-électrodes destinées à être utilisées à des températures élevées. Bien que les valeurs de z pour ces matériaux ne soient pas suffisamment grandes, le rendement thermique des générateurs thermo-électriques utilisant ces matériaux peut atteindre des valeurs relativement élevées grâce à la possibilité de faire travailler la soudure chaude aux hautes températures; c'est ainsi que pour T_2 = 300 K, la température d'une soudure chaude pour $MnSi_2$ peut atteindre la valeur de T_1 = = 1 300 K, avec η_{th} = 9,7 % ; pour $CrSi_2$, T_1 = 1 300 K et η_{th} = = 1,4 % ; pour $MoSi_2$, T_1 = 1 500 K et η_{th} = 1,2 %.

On suppose que des matériaux encore meilleurs pour la construction des thermo-électrodes peuvent être obtenus à base de borides et de carbures. L'emploi de ces matériaux permettra probablement de construire des générateurs thermo-électriques réalisant un rendement thermique de l'ordre de 15 à 20 %. Toutefois, les semiconducteurs de ce type sont très peu étudiés à ce jour.

Quoique de rendement relativement médiocre, les générateurs thermo-électriques présentent l'avantage d'une construction simple, d'un faible encombrement et de ne pas contenir d'organes en mouvement. Tout les prédestine donc, sous réserve de la création de matériaux à valeur élevée de z, à un large usage dans l'industrie, surtout dans les installations de petite puissance, comme des sources d'alimentation autonomes très commodes. Il convient de signaler par ailleurs l'intérêt que présente l'emploi des générateurs thermo-électriques en association avec des sources de chaleur à faible potentiel de température, qui n'assurent dans un cycle à vapeur classique qu'un rendement assez médiocre.

Il est possible que le lecteur soit un peu étonné par le fait qu'en analysant dans ce cas un cycle thermique moteur nous n'avons pas eu recours au diagramme *T-s* et nous n'avons même pas indiqué les transformations qui composent ce cycle. De plus, on ne sait pas très bien par quoi est constitué le fluide moteur dans le générateur thermo-électrique. Il convient de remarquer à ce propos que le générateur thermo-électrique, de même que le convertisseur thermo-électro-

nique étudié au paragraphe suivant, occupe une place à part parmi les machines thermiques. Cela tient au fait que le « fluide moteur » du générateur thermo-électrique est constitué par un flux d'électrons (gaz électronique) qui parcourt le circuit thermo-électrique. C'est par l'intermédiaire de ce flux électronique qu'une partie de chaleur empruntée à la source chaude est transformée en énergie électrique.

12-2. Cycle du convertisseur thermo-électronique

La cause principale du rendement thermique peu élevé des générateurs thermo-électriques est le caractère irréversible du transfert de chaleur Q_λ de la source chaude sur la source froide par conduction à travers les thermo-électrodes. Comme nous l'avons déjà indiqué, on n'arrive pas encore à abaisser de façon notable la valeur de cette chaleur, c'est-à-dire d'augmenter la valeur du coefficient z. A ce propos, les convertisseurs thermo-électroniques qui peuvent être considérés comme une sorte de générateurs thermo-électriques, dans lesquels les soudures chaude et froide sont séparées par un vide ne permettant aucun transfert de chaleur par conduction, présentent un intérêt évident. Le courant électrique est maintenu dans le circuit par une émission d'électrons.

Le principe de fonctionnement du convertisseur thermo-électronique repose sur la propriété qu'ont les métaux portés à une température élevée d'émettre des électrons à partir de leur surface.

On sait du cours de physique que les métaux possèdent des électrons libres, mais la sortie de ces électrons hors du métal est empêchée par la barrière de potentiel égale à la différence d'énergie de l'électron au-delà du métal et à l'intérieur de celui-ci. Pour pouvoir franchir cette barrière et faire sortir l'électron du métal il est nécessaire de dépenser un travail appelé *travail de sortie* ou fonction de sortie. Le travail de sortie est assez grand, il dépend de la nature des métaux et varie de un à plusieurs électrons-volts.

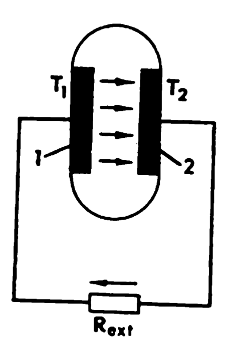


Fig. 12-5.

Grâce à l'émission thermo-électronique la densité des électrons en dehors du métal s'accroît si bien qu'il devient possible d'extraire un certain courant électrique.

La fig. 12-5 représente le schéma de principe d'un convertisseur thermo-électronique. Deux plaques métalliques *1* et *2* sont séparées par un espace vide. La plaque *1* est à la température T_1 et la plaque *2* à la température T_2. La température T_1 est considérablement supérieure à celle T_2. Désignons par φ_1 le travail de sortie de la surface *1* et par φ_2 celui de la surface *2*. L'émission de la surface *1* étant plus intense que celle de la surface *2* (parce que $T_2 < T_1$), le nombre d'électrons partant de la surface *1* vers la surface *2* sera plus grand que le nombre d'électrons se déplaçant en sens inverse, de sorte que la surface *2* sera chargée négativement et une diffé-

rence de potentiel électrique s'établira entre les plaques. Si l'on connecte les plaques à une résistance extérieure, un courant électrique circulera dans ce circuit.

L'émission d'électrons peut être considérée comme une « évaporation » des électrons de la surface émettrice *1* grâce à son chauffage, et l'accumulation des électrons sur la surface *2* comme une « condensation » des électrons (la condensation sera accompagnée d'un dégagement de chaleur).

Examinons de plus près les lois auxquelles obéissent les phénomènes qui s'observent dans un convertisseur.

Le flux d'électrons sortant de façon continue du métal grâce à l'émission thermo-électronique constitue un courant d'émission. La densité j du courant d'émission est déterminée par la formule de Richardson connue du cours de physique

$$j = BT^2 e^{-\frac{\varphi}{kT}}, \tag{12-38}$$

où φ est le travail de sortie de l'électron, B une constante égale à 120 A/(cm²·K²), k la constante de Boltzmann. La valeur de φ varie suivant la nature du métal dans les limites de 1 à 5 eV environ.

Si les électrons émis par la surface *1* se dispersent librement dans le vide ambiant, la densité du courant d'émission sera dans ce cas d'après la formule de Richardson:

$$j_1 = BT_1^2 e^{-\frac{\varphi_1}{kT_1}}. \tag{12-38a}$$

Si les électrons qui quittent la surface *1* s'accumulent sur la surface *2* *, les choses ne se passent pas aussi simplement.

Plus la surface *2* se chargera négativement, plus il sera difficile aux électrons émis par la surface *1* d'atteindre la surface *2*. En effet, en plus du travail de sortie φ_1 ils devront franchir une barrière de potentiel complémentaire due à la différence de potentiel qui s'est établie entre les plaques chaude et froide et que nous désignerons par V_a.

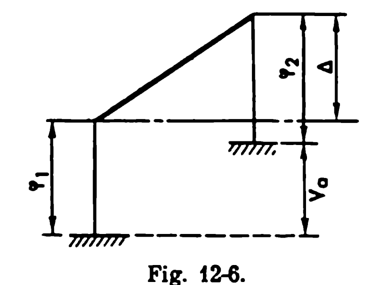


Fig. 12-6.

La répartition des potentiels électriques entre les plaques est représentée schématiquement par la fig. 12-6. De l'examen de cette figure il résulte immédiatement que dans ce cas les électrons émis par la surface *1* ont à franchir une barrière de potentiel qui n'est plus égale à φ_1 (comme dans le cas de l'émission dans un vide « libre») mais à $(\varphi_2 + V_a)$. Pour y arriver, les électrons doivent posséder une énergie cinétique plus grande que celle nécessaire pour franchir

* La plaque chauffée (l'émetteur) d'un convertisseur thermo-électronique est encore appelée cathode et la plaque froide anode.

une barrière de « hauteur » φ_1. Puisque les électrons émis ont des vitesses différentes et, par conséquent, des énergies cinétiques différentes (bien qu'en moyenne l'énergie cinétique des électrons libres soit proportionnelle à la température T_1 de la cathode), la fraction d'électrons capables de franchir cette barrière lorsque sa hauteur augmente diminuera et la densité de courant sera donc plus faible que celle obtenue lors de l'émission dans le vide « libre ». En effet, avec une barrière de potentiel égale à $(\varphi_2 + V_a)$ la densité j_1 du courant passant de la surface *1* à la surface *2* (de la cathode vers l'anode) sera, évidemment, déterminée par une relation analogue à (12-38):

$$j_c = BT_1^2 e^{-\frac{\varphi_2+V_a}{kT_1}} \tag{12-39}$$

(l'indice « c » signifie la cathode).

Cette expression peut être mise sous la forme

$$j_c = BT_1^2 e^{-\frac{\varphi_1}{kT_1}} e^{-\frac{\Delta}{kT_1}}, \tag{12-39a}$$

où $\Delta = [(\varphi_2 + V_a) - \varphi_1]$ est la barrière complémentaire que doivent franchir les électrons émis par la surface *1* dans le cas d'un convertisseur thermo-électronique (le sens de cette barrière est explicité par la fig. 12-6). Comme $\Delta > 0$, la valeur de l'exponentielle $e^{-\frac{\Delta}{kT_1}} < 1$ montre donc la fraction d'électrons qui ont franchi la barrière φ_1 et atteint la surface *2*. Si l'anode et la cathode sont usinées avec un même matériau, $\varphi_1 = \varphi_2$ et la barrière complémentaire sera dans ce cas égale tout simplement à $\Delta = V_a$. De ce qui précède on peut conclure que l'on a toujours $j_c < j_1$.

Il convient de signaler qu'outre le courant d'émission (de densité j_c) qui va de la surface *1* à la surface *2*, il existe aussi dans le convertisseur thermo-électronique un courant de densité j_a circulant en sens inverse (de l'anode vers la cathode), qui est occasionné par l'émission des électrons par la surface *2* (l'anode). La densité de ce courant est donnée par la formule de Richardson

$$j_a = BT_2^2 e^{-\frac{\varphi_2}{kT_2}}. \tag{12-40}$$

Comme le montre la fig. 12-6, les électrons émis par l'anode n'ont à franchir que la barrière φ_2.

Etant donné que la densité du flux d'électrons se déplaçant dans le vide entre l'anode et la cathode est très petite, les courants j_c et j_a circulant en sens opposés n'exercent pas d'action appréciable l'un sur l'autre. Quant au courant résultant qui passe dans le circuit électrique extérieur alimenté par le convertisseur thermo-électro-

nique, son intensité est égale d'après la loi de Kirchhoff à la différence des intensités des courants opposés:

$$j = BT_1 e^{-\frac{\varphi_2 + V_a}{kT_1}} - BT_2 e^{-\frac{\varphi_2}{kT_2}}. \quad (12\text{-}41)$$

Si nous désignons l'aire de la cathode et de l'anode par Σ, l'intensité du courant I qui traverse le circuit du convertisseur thermoélectronique sera alors donnée par la formule

$$I = j\Sigma, \quad (12\text{-}42)$$

et la puissance du convertisseur, c'est-à-dire l'énergie électrique consommée par la résistance extérieure, se déterminera par l'expression

$$N = IV_a. \quad (12\text{-}43)$$

Dans les convertisseurs thermo-électroniques réels, la répartition du potentiel entre la cathode et l'anode diffère nettement de la répartition linéaire représentée à la fig. 12-6 par suite d'une charge d'espace négative produite par une sorte de nuage d'électrons qui se forme au voisinage de la cathode. La répartition des potentiels, en présence d'une charge d'espace, a généralement la forme schématisée par la fig. 12-7. Dans ce cas, la valeur de la barrière de potentiel augmente (d'une quantité désignée par δ sur la fig. 12-7) et il en résulte évidemment une diminution du courant j.

La charge d'espace réduit fortement l'efficacité des convertisseurs thermo-électroniques. Aussi, l'un des problèmes principaux qui se pose lors de l'élaboration des convertisseurs thermo-électroniques consiste-t-il à réduire au maximum la valeur de la charge d'espace. On y arrive soit en diminuant la distance entre la cathode et l'anode (dans les installations expérimentales, les électrodes ne sont parfois distantes que de 0,1 mm, ce qui fait naître des difficultés aussi bien pendant le montage qu'au cours de l'exploitation des convertisseurs), soit en modifiant le schéma du convertisseur (en réalisant un convertisseur dit thermoionique dans lequel la charge d'espace négative est neutralisée à l'aide des ions émis par de la vapeur de césium). Pourtant il y a lieu de remarquer que jusqu'à présent aucune méthode efficace de lutte contre la charge d'espace n'a été mise au point.

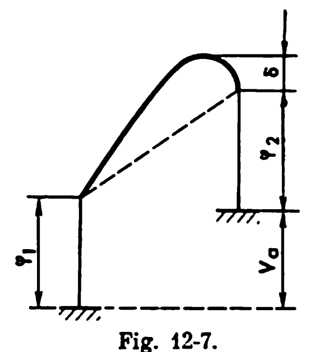


Fig. 12-7.

De l'équation (12-39) il résulte que le courant est d'autant plus intense dans le circuit du convertisseur thermo-électronique que la valeur de V_a est plus faible, c'est-à-dire que la tension entre les bornes de sortie est plus petite. L'explication physique est simple: plus V_a est petit, plus la hauteur de la barrière de potentiel l'est et plus le nombre des électrons capables de franchir cette barrière et de passer de la cathode sur l'anode est grand.

Lorsque V_a augmente, l'intensité du courant résultant j diminue et s'annule pour une certaine valeur de V_a. La valeur de V_a pour $j = 0$ peut être interprétée comme la f.é.m. du convertisseur thermo-électronique. Désignons cette grandeur par E. Il est clair qu'on a toujours

$$V_a \leqslant E;$$

le signe d'inégalité correspondant au cas où le circuit du convertisseur est parcouru par un courant, c'est-à-dire un travail est fourni.au consommateur extérieur, et le signe d'égalité au cas où le courant dans le circuit est nul.

On peut déterminer la valeur de E à l'aide de l'équation (12-41); en posant $j = 0$ et en prenant les logarithmes de la relation obtenue, on trouve

$$E = 2kT_1 \ln \frac{T_1}{T_2} + \varphi_2 \left(\frac{T_1}{T_2} - 1 \right). \tag{12-44}$$

Comme il a été dit précédemment, on peut établir une certaine analogie entre un convertisseur thermo-électronique et un générateur thermo-électrique *. Représentons l'expression donnant la f.é.m. du convertisseur thermo-électronique sous une forme analogue à celle de l'équation (12-2) de la loi de Seebeck, soit

$$E = \varepsilon (T_1 - T_2), \tag{12-45}$$

ε étant un coefficient de proportionnalité analogue au coefficient thermo-électrique α qui intervient dans l'équation (12-2).

Pour trouver la valeur de ε, il faut différentier l'expression de E par rapport à la température [voir équation (12-44)]. En supposant T_2 constant et T_1 variable et en dérivant (12-44), on obtient

$$\varepsilon = \frac{dE}{dT} = 2k \left(\ln \frac{T_1}{T_2} + 1 \right) + \frac{\varphi_2}{T_2}. \tag{12-46}$$

Si la différence entre les températures T_1 et T_2 n'est pas trop grande ($T_1 \approx T_2$), on a $\ln (T_1/T_2) \approx 0$ et l'équation (12-46) devient

$$\varepsilon = 2k + \frac{\varphi_2}{T_1}. \tag{12-47}$$

Apprécions l'ordre de grandeur de ε. La constante de Boltzmann $k = 8{,}62 \cdot 10^{-5}$ eV/K, le travail de sortie φ_2 se situe généralement entre 1 et 2 eV et la température T_2 est de l'ordre de 1000 K. On a donc, $\varepsilon \approx 10^{-3}$ eV/K $= 10^3$ µV/K, une valeur qui est voisine par son ordre de grandeur des meilleurs thermocouples.

Le rendement thermique d'un convertisseur thermo-électronique est calculé d'après la relation classique

$$\eta_{th} = \frac{L}{Q_1},$$

où L est l'énergie électrique transmise au récepteur extérieur et Q_1 la chaleur fournie à la cathode par la source chaude.

Si dans cette relation on remplace L par la puissance du convertisseur thermo-électronique déterminée à l'aide de l'équation (12-41), alors Q_1 représentera la quantité de chaleur fournie à la cathode pendant l'unité de temps.

La quantité de chaleur Q_1 est égale à la somme de la chaleur Q_1^j dépensée pour assurer l'émission des électrons par la cathode (c'est-à-dire « l'évaporation » des électrons) et de la chaleur Q_{ray} transmise

---

* La cathode, l'anode et le vide, qui les sépare, peuvent être considérés comme une thermo-électrode, l'autre étant constituée par le reste du circuit du convertisseur thermo-électronique; ces deux thermo-électrodes forment un circuit thermo-électrique. Puisque les soudures du circuit thermo-électrique sont portées à des températures différentes, une f.é.m. thermo-électrique apparaît dans le circuit et pour tenir compte de cette f.é.m. il faut faire intervenir au second membre de l'équation (12-46) encore un terme, savoir le coefficient thermo-électrique α. Bien que l'influence de α ne soit pas grande dans l'équation (12-46), on doit en tenir compte si l'on recherche une haute précision dans les calculs.

par rayonnement de la cathode à l'anode (du fait que la température T_1 de la cathode est toujours supérieure à celle T_2 de l'anode) *.

Ayant calculé les valeurs de I, V_a, Q_1^j et Q_{ray}, on peut trouver le rendement thermique du convertisseur thermo-électronique.

Remarquons que le rendement thermique du convertisseur thermo-électronique peut être également déterminé par une autre voie, en utilisant la notion de complexe z introduite dans le par. 12-1 pour le générateur thermo-électrique en vue de caractériser les propriétés des matériaux employés pour les thermocouples.

On peut montrer ** que l'expression fournissant le rendement thermique d'un convertisseur thermo-électronique peut être mise sous la forme

$$\eta_{th} = \eta_{th}^{C} \frac{\sqrt{1+z^*T_1}-1}{\sqrt{1+z^*T_1}+1}. \qquad (12\text{-}48)$$

Cette équation ressemble à l'équation (12-36) qui donne la valeur approchée du rendement thermique d'un générateur thermo-électrique. La différence entre ces deux expressions tient à la définition de z^*. Pour le générateur thermo-électrique z^* est donnée par l'équation (12-33). Appliqué au convertisseur thermo-électronique, le complexe z^* qui caractérise les propriétés des matériaux employés dans la construction de la cathode et de l'anode a pour expression

$$z^* = \frac{\varepsilon^2}{2k^2T_1 + \frac{4k\Sigma aT_1^4}{j_0}}, \qquad (12\text{-}49)$$

où ε est l'« analogue thermo-électronique » de α, défini par la relation (12-45); k la constante da Boltzmann; Σ l'aire de la cathode; j_0 la densité du courant, définie par la relation (12-39), c'est-à-dire du courant correspondant au cas $V_a = 0$ (le courant d'émission maximal entre la cathode et l'anode pour une température donnée); a la constante de l'équation de Stefan-Boltzmann exprimant, en fonction de la température, la variation de la densité de rayonnement d'un corps noir [$a = 5{,}69 \cdot 10^{-8}$ W/(m$^2 \cdot$K^4)].

Le complexe z des matériaux utilisés dans les convertisseurs thermo-électroniques est à peu près du même ordre de grandeur que celui des meilleurs thermocouples à semiconducteurs. La fig. 12-8 représente la courbe de variation de z en fonction de la température pour le composé PbTe, qui est l'un des meilleurs matériaux semicon-

---

* Si dans les générateurs thermo-électriques les pertes de chaleur ont lieu par conduction, dans les convertisseurs thermo-électroniques les principales pertes de chaleur (processus irréversible de transfert de chaleur de la source chaude à la source froide) sont dues au rayonnement.

** Nous ne reproduisons pas ici les calculs assez fastidieux.

ducteurs pour les thermo-électrodes, et pour le tungstène activé employé comme matériau de cathode dans les convertisseurs thermo-électroniques. La variation du premier est représentée jusqu'à 1000 K et celle du second pour des températures supérieures à 1000 K. On voit sur cette courbe que pour le tungstène activé employé dans les convertisseurs thermo-électroniques la valeur de z est plus grande que pour le PbTe employé dans les générateurs thermo-électriques; on voit aussi qu'en vertu de l'équation (12-49) la valeur de z s'accroît notablement lorsque la température s'élève par suite d'une augmentation rapide de j_0 avec la température [cf. équation (12-41)].

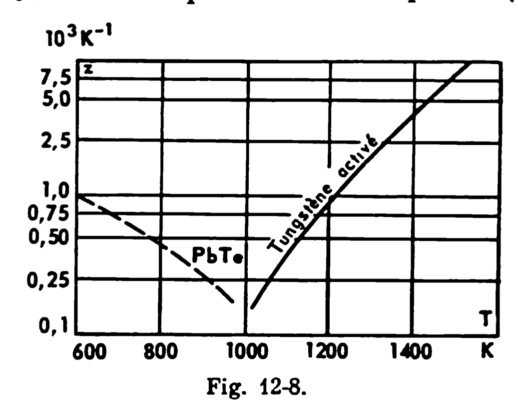


Fig. 12-8.

Ces dernières années, les convertisseurs thermo-électroniques attirent l'attention des chercheurs par suite de l'essor des réacteurs nucléaires fonctionnant à des températures élevées. Cela tient à ce que la source chaude la plus appropriée aux convertisseurs thermo-électroniques peut être constituée par une cartouche de combustible (barreau d'uranium) d'un réacteur nucléaire. La fig. 12-9 représente le schéma d'un convertisseur thermo-électronique utilisant, comme source chaude, une cartouche de combustible du réacteur nucléaire. La cathode *2* est placée sur la cartouche *1* qui renferme une substance fissile. La cathode est entourée de l'anode *3* dont elle est séparée par un espace rempli de vapeur de césium. A l'extérieur, l'anode est refroidie par un fluide caloporteur circulant dans la gorge circulaire 4. Puisque l'émission croît très vite avec la température, il n'est pas nécessaire de rendre très grande la différence $(T_1 - T_2)$: la valeur de j_a devient négligeable même dans le cas où la température T_2 de l'anode n'est que de 200 °C inférieure à la température T_1 de la cathode. Cela permet de maintenir la température de l'anode à un niveau suffisamment élevé. Le fluide caloporteur circulant dans la gorge circulaire évacue donc de la chaleur à température suffisamment élevée qui peut être transformée en travail (par exemple dans le cycle d'une installation de turbine).

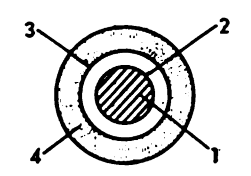


Fig. 12-9.

Bien que leur construction pose de grandes difficultés techniques, il y a tout lieu de s'attendre à des progrès considérables dans la réalisation de convertisseurs thermo-électroniques qui constituent, à côté des générateurs thermo-électriques, des sources autonomes d'énergie de petites puissances bien commodes.

12-3. Cycle de l'installation magnétohydrodynamique

Ces dernières années, des recherches intenses sont effectuées dans plusieurs pays en vue de construire des installations thermiques motrices équipées de générateurs magnétohydrodynamiques (M.H.D.)

Nous avons dit au début de ce chapitre que la classification des générateurs M.H.D. dans les dispositifs transformant directement l'énergie thermique en énergie électrique est dans une certaine mesure conventionnelle. En effet, dans ces générateurs, la chaleur dégagée par le combustible est dépensée pour l'échauffement du fluide moteur qui subit une détente dans une tuyère de mise en vitesse où il acquiert une énergie cinétique considérable qui est ensuite transformée dans la tuyère de conversion (la tuyère M.H.D.) en énergie électrique, alors que dans les piles thermo-électriques et thermo-électroniques l énergie thermique est directement transformée en énergie électrique, les étapes intermédiares de l'échauffement et de la mise en vitesse du fluide étant supprimées. De ce point de vue, il serait plus correct de qualifier les générateurs magnétohydrodynamiques de dispositifs de transformation directe de l'énergie thermique en énergie électrique sans emploi de machines tournantes pour bien mettre en évidence le fait qu'à la différence des turbogénératrices classiques, ils ne comportent pas d'organes solides en mouvement. Cette différence confère aux générateurs M.H.D. un avantage de principe qui, comme nous le verrons plus loin, est à l'origine de leur plus grande efficacité.

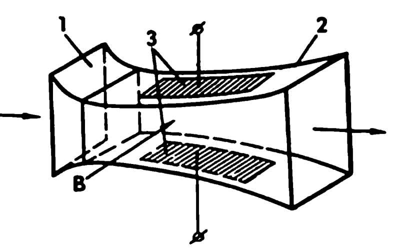


Fig. 12-10.

La fig. 12-10 représente le schéma d'un générateur magnétohydrodynamique. Le principe de son fonctionnement est le suivant: le gaz, qui sert de fluide moteur et qui est ensemencé de petites quantités d'un élément facilement ionisable (un alcalin, par exemple du potassium ou du césium) est porté, grâce à la chaleur de la source chaude, à des températures si élevées, qu'il se trouve partiellement ionisé, c'est-à-dire passe à l'état de plasma. Dans cet état, c'est un mélange d'électrons libres, d'ions et d'atomes électriquement neutres, et constitue donc un milieu conducteur d'électricité *. Ensuite ce gaz subit une détente dans la tuyère *1* où il acquiert une vitesse assez élevée (de l'ordre de 1000 m/s) avant d'être envoyé dans la tuyère *2* de conversion. La tuyère de conversion du générateur magnétohydrodynamique est placée dans un champ magnétique puissant (ce champ est créé par un système magnétique spécial) dont les lignes de force sont perpendiculaires à son axe. On sait du cours d'électro-

* L'étude thermodynamique de l'ionisation sera faite un peu plus loin. La conductivité électrique du gaz dans la tuyère M.H.D. est généralement de $\sigma \approx 0,1\ \Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$.

dynamique que lorsqu'un conducteur traverse des lignes de force magnétique, une force électromotrice prend naissance dans ce conducteur (en particulier, dans une génératrice électrique classique, cette force électromotrice apparaît dans l'enroulement rotorique lorsque ses conducteurs traversent les lignes de force magnétique créées par l'inducteur du stator). Etant donné qu'un gaz partiellement ionisé est un milieu conducteur, son mouvement dans un champ magnétique produit lui aussi une force électromotrice et donc un courant électrique. Ce courant est perpendiculaire au plan passant par le vecteur vitesse du gaz et le vecteur induction du champ magnétique. C'est ainsi que dans la tuyère de conversion du générateur M.H.D. il produit une énergie électrique qui est extraite à l'aide des électrodes *3* qui sont reliées aux appareils récepteurs d'énergie électrique.

La puissance spécifique produite par le générateur M.H.D. est proportionnelle à σw^2, où σ est la conductivité électrique du fluide et w la vitesse de déplacement du fluide dans la tuyère de conversion du générateur M.H.D.

Le générateur dont le schéma de principe est représenté par la fig. 12-10 s'appelle générateur M.H.D. linéaire à conduction. Il existe aussi d'autres types de générateurs, par exemple les générateurs à induction à courant alternatif. Cependant, du point de vue de l'analyse thermodynamique, il y a peu de différences entre les schémas des générateurs M.H.D. ainsi qu'entre leurs modes de construction qui d'ailleurs peuvent s'écarter fortement du schéma de principe approximatif de la fig. 12-10.

Dans le générateur M.H.D., c'est l'énergie de la veine fluide se déplaçant à l'état de plasma dans la tuyère de conversion qui est transformée en énergie électrique (de même que dans une turbogénératrice, c'est l'énergie cinétique de rotation de l'arbre qui est transformée en énergie électrique). C'est ainsi que dans le plus simple générateur M.H.D. le fluide, qui se détend de l'état *1* jusqu'à l'état *2*, produit une énergie électrique recueillie à l'aide des électrodes. La quantité de cette énergie est égale, comme toujours, à la différence d'enthalpie du fluide évoluant:

$$l_g = i_1 - i_2, \tag{12-50}$$

l_g étant le travail développé dans le générateur M.H.D.

Le principal avantage d'un générateur magnétohydrodynamique est qu'il permet d'utiliser d'une manière plus efficace que les installations de turbines à gaz et de turbines à vapeur, la chaleur à haute température dégagée par la combustion du combustible (fossile ou fissile). En effet, la suppression dans le générateur M.H.D. des organes en mouvement, tels que les aubages de la turbine qui sont soumis à des charges non seulement thermiques mais mécaniqes énormes, permet d'élever brusquement la température du fluide évoluant dans le générateur M.H.D. La température du gaz à l'entrée d'un générateur M.H.D. utilisant les produits de la combustion des combustibles organiques peut atteindre une valeur de 2500 à 2600 °C

alors que dans les turbines à vapeur elle est de 650 °C au maximum et dans les turbines à gaz de 770 à 800 °C. Ainsi, la température supérieure du fluide évoluant dans le générateur M.H.D. correspond à celle de la source chaude; il en résulte une brusque diminution des pertes dues à l'irréversibilité du transfert de chaleur de la source chaude au fluide moteur et une augmentation appréciable du rendement thermique de l'installation motrice. Si, en outre, on prend en considération le fait que dans un générateur M.H.D. il n'y a aucune restriction à la concentration de fortes puissances dans un seul groupe (et de plus, comme le montre une analyse détaillée, le rendement du générateur s'améliore avec l'augmentation de la puissance), on conçoit aisément que les installations thermiques qu'il équipera sont appelées à jouer un grand rôle dans les grandes centrales.

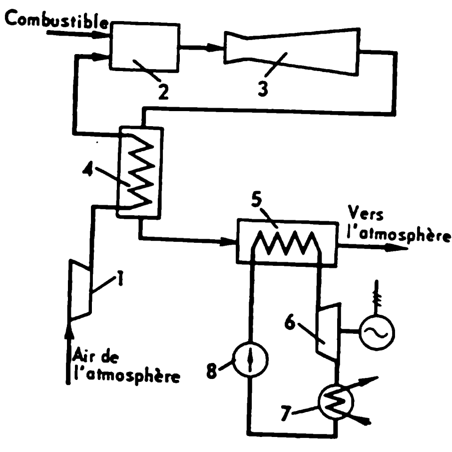


Fig. 12-11.

Les installations énergétiques équipées de générateurs M.H.D. peuvent être réalisées suivant deux schémas différents : à cycle ouvert et à cycle fermé.

La fig. 12-11 représente le schéma de principe d'une installation de générateur magnétohydrodynamique fonctionnant à cycle ouvert.

L'air atmosphérique, dont la pression est portée à p_1 dans le compresseur *1*, est introduit dans la chambre de combustion *2* où est également amené le combustible. Dans cette chambre, la combustion se produit à pression constante p_1 = const. Les produits de la combustion sont dirigés à température élevée dans le générateur magnétohydrodynamique *3*. Avant l'entrée du générateur M.H.D., on injecte dans les gaz une petite quantité de la semence ionisante mentionnée plus haut. Dans le générateur M.H.D., le fluide, c'est-à-dire les gaz de combustion ionisés, subit une détente adiabatique de l'état à pression p_1 et à température T_1 à l'entrée, jusqu'à l'état à pression p_2 et à température T_2 à la sortie, en développant un travail utile (en produisant une quantité d'énergie électrique). Les gaz de combustion sortant du générateur M.H.D. à une température assez élevée, dépassant 2000 °C, sont envoyés dans l'échangeur de récupérateur-réchauffeur d'air *4* où ils se refroidissent, en cédant leur chaleur à l'air comburant injecté dans la chambre de combustion. La température des gaz de combustion sortant du réchauffeur d'air est encore élevée. Il est nécessaire, bien entendu, d'utiliser cette chaleur d'une manière aussi efficace que possible. Une formule consiste à organiser un deuxième cycle à des températures

extrêmes plus basses, en utilisant à cet effet la vapeur d'eau. Dans ce cas, les gaz de combustion quittant le réchauffeur d'air sont envoyés dans le générateur de vapeur *5* où ils cèdent de leur chaleur à l'eau du circuit à vapeur d'eau de l'installation. La vapeur produite dans ce générateur est dirigée dans la turbine à vapeur d'eau *6* où elle se détend en développant un certain travail. Ensuite, elle se condense dans le condenseur *7*, et l'eau est refoulée par la pompe *8* de nouveau dans le générateur de vapeur *5*.

Les produits de combustion se refroidissent dans le générateur de vapeur *5* jusqu'à une température d'environ 150 °C. Après avoir traversé le générateur de vapeur, ils sont rejetés dans l'atmosphère.

L'installation réalisée suivant ce schéma peut être considérée comme une variété de l'installation motrice à cycle binaire que nous avons étudiée au par. 11-6 (à cette différence près, que dans la partie supérieure du cycle binaire, le cycle de Rankine à vapeur de mercure est remplacé par le cycle du générateur M.H.D. à récupération partielle de la chaleur).

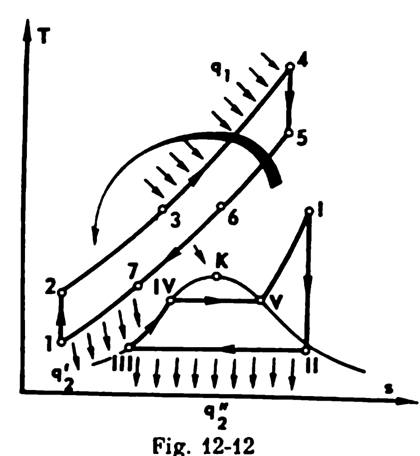


Fig. 12-12

La fig. 12-12 représente le diagramme *T-s* du cycle d'un générateur magnétohydrodynamique réalisé suivant le circuit ouvert. Le cycle du générateur M.H.D. est figuré par le contour *1-2-3-4-5-6-7-1* et celui de la turbine à vapeur d'eau par le contour *I-II-III-IV-V-I*. Dans ce diagramme, *1-2* est la compression adiabatique de l'air atmosphérique dans le compresseur * de p_2 à p_1; *2-3-4* l'isobare de fourniture de chaleur au cycle à p_1 = const (*2-3* étant la fourniture de chaleur dans le réchauffeur d'air à récupération et *3-4* la fourniture de chaleur dans la chambre de combustion); *4-5* la détente adiabatique avec production de travail extérieur dans le générateur M.H.D.; *5-6-7-1* le refroidissement isobare (p_2 = const) du fluide au cours du cycle; *5-6* le réchauffage de l'air dans l'échangeur-récupérateur de chaleur *4* ; *6-7* le réchauffage de l'eau dans le générateur de vapeur *5*; *7-1* le transfert de chaleur à la source froide (avec les gaz de combustion évacués dans l'atmosphère).

Dans la partie inférieure, c'est-à-dire dans le cycle à vapeur d'eau, *I-II* est la détente adiabatique de la vapeur avec production de travail extérieur dans la turbine; *II-III* la condensation isobare

* En réalité, la compression s'effectue dans le compresseur suivant une ligne polytropique. Parfois, on a recours à la compression de l'air en deux et même en trois étages avec refroidissement intermédiaire par circulation d'eau. La fig. 12-12 représente une compression adiabatique simple.

(p_{II} = const) de la vapeur dans le condenseur ; *III-IV-V-I* la fourniture isobare (p_I = const) de chaleur dans le générateur de vapeur.

De même que dans le cas du cycle binaire mercure-eau, les cycles *1-2-3-4-5-6-7-1* et *I-II-III-IV-V-I* sont construits dans le diagramme de la fig. 12-12 pour des quantités différentes de fluide moteur: le cycle de la vapeur d'eau pour 1 kg d'eau et le cycle M.H.D. proprement dit pour m kg de fluide; la valeur du rapport du débit du fluide utilisé dans le cycle M.H.D. au débit de vapeur d'eau est déterminée de la façon suivante.

Le fluide moteur (vapeur d'eau) utilisé dans la partie inférieure du cycle unique est chauffé par la chaleur empruntée sur le tronçon *6-7* de l'isobare p_2 = const de la partie supérieure du cycle. On peut donc écrire:

$$m\,(i_6 - i_7) = i_I - i_{III}, \tag{12-51}$$

où les indices se rapportent aux états des fluides représentés dans le diagramme *T-s* de la fig. 12-12 et m est le rapport du débit de fluide dans le cycle M.H.D. proprement dit au débit d'eau dans la partie inférieure du cycle. De la relation (12-51) on déduit

$$m = \frac{i_I - i_{III}}{i_6 - i_7} \tag{12-51a}$$

ou, plus exactement,

$$m = \frac{i_I - i_{III}}{i_6 - i_7}\,\frac{1}{\eta_{th.\,gv}}, \tag{12-51b}$$

$\eta_{th.\,gv}$ étant le rendement thermique du générateur de vapeur *5* qui tient compte des pertes inévitables dans cet échangeur de chaleur.

Le rendement thermique de l'ensemble des deux parties du cycle unique est donné par une relation analogue à l'équation (11-127) du η_{th} d'un cycle binaire

$$\eta_{th}^{ins.\,M.H.D.} = \frac{m l^{M.H.D.} + l^{eau}}{m q_1}, \tag{12-52}$$

où $l^{M.H.D}$ et l^{eau} sont respectivement le travail développé dans le cycle M.H.D. proprement dit et dans le cycle de la turbine à vapeur d'eau et q_1 la chaleur fournie à 1 kg de fluide dans le cycle M.H.D.

Appliquée au cycle ouvert de la fig. 12-12, l'équation (12-52) s'écrit:

$$\eta_{th}^{M.H.D.\,ouv.} = \frac{m\,(i_4 - i_5 - i_2 + i_1) + (i_I - i_{II})}{m\,(i_4 - i_3)}; \tag{12-53}$$

où les indices désignent les états du fluide.

Le lecteur pourra se demander pourquoi nous ne considérons pas le fluide évoluant dans le cycle M.H.D. comme un gaz parfait à chaleur spécifique invariable ainsi que nous l'avons fait en étudiant les cycles moteurs des gaz. La raison en est que les températures très élevées qui règnent dans la chambre de combustion d'une installation de générateur M.H.D. (jusqu'à 2500 ou 2600 °C) provoquent une intense dissociation des produits de la combustion de sorte que

a chaleur spécifique des gaz varie fortement (comme il sera montré au chap. 15) en fonction de la température. Si donc on suppose que l'échauffement isobare dans la chambre de combustion du générateur M.H.D. se produit à c_p = const, on s'expose à des erreurs sérieuses dans le calcul. Il n'en est pas de même dans le cas d'une installation à générateur M.H.D. fonctionnant en cycle fermé et utilisant comme fluide moteur des gaz inertes (argon, hélium); étant donné que les gaz inertes se trouvent à l'état d'atomes, ils peuvent être assimilés, en première approximation, à un gaz parfait à chaleur spécifique invariable également dans le cycle M.H.D.

Sur le diagramme *T-s* de la fig. 12-12 on remarque que la partie supérieure du cycle de l'installation M.H.D. fonctionnant en circuit ouvert est analogue au cycle d'une installation de turbine à gaz à combustion sous p = const avec récupération de la chaleur et compression adiabatique de l'air que nous avons étudié au par. 10-2.

Dans le cas des installations à générateurs M.H.D. travaillant en cycle ouvert on prend généralement les valeurs suivantes pour les paramètres du fluide moteur: la pression supérieure du cycle est à peu près la même que dans les cycles des turbines à gaz: $p_1 \approx$ $\approx$ 300 à 500 kPa (c'est-à-dire de 3 à 5 kgf/cm²); la pression en aval de la tuyère de mise en vitesse, c'est-à-dire dans la tuyère M.H.D., est généralement égale à celle atmosphérique, ce qui est commode sur le plan technique: p_2 = 98 kPa (1 kgf/cm²); l'air atmosphérique est aspiré dans le compresseur à $T \approx 20$ °C; la température de l'air à la sortie du compresseur est déterminée d'une manière univoque par les valeurs de p_1, p_2 et T; l'air est réchauffé à $T_3 \approx 1500$ à 2000 °C *; la température de la chambre de combustion de l'installation M.H.D. est de beaucoup supérieure à celle du foyer d'une chaudière à vapeur: $T_4 \approx 2500$ à 2600 °C, ce qu'on obtient par un réchauffage préalable considérable de l'air dans le récupérateur-réchauffeur d'air; $T_5 \approx 2100$ à 2200 °C; elle est déterminée univoquement par p_1, p_2 et T_4; $T_6 \approx 1700$ à 1800 °C: elle dépend du degré de réchauffage de l'air par la chaleur récupérée; la température des gaz à la sortie du générateur de vapeur $T_7 \approx 150$ °C.

L'analyse montre que pour ces paramètres de la partie supérieure du cycle il est judicieux de prendre pour les paramètres de la partie inférieure du cycle (cycle à vapeur d'eau) les valeurs p_I = 24500 kPa (250 kgf/cm²), T_I = 570 °C; p_{II} = 4 kPa (0,04 kgf/cm²). Ce sont des paramètres standards adoptés pour les grandes centrales à vapeur.

Le rendement thermique du cycle d'une installation M.H.D., calculé pour ces valeurs des paramètres d'après l'équation (12-53), est d'environ η_{th} = 0,7. Dans ces conditions, η_{ef}^{ins} est supérieur à 0,50 (il pourra atteindre à l'avenir 0,55). Cette valeur est supérieure

* Etant donné les difficultés technologiques que présente l'obtention de températures si élevées de réchauffage de l'air, on se contente actuellement, dans les installations M.H.D. expérimentales, de réchauffer l'air jusqu'à 1200 ou 1500 °C, et pour assurer les températures voulues dans la chambre de combustion on a recours à la suroxygénation de l'air comburant.

à celle du rendement correspondant réalisé dans les installations de turbine à vapeur et de turbine à gaz les plus perfectionnées.

La fig. 12-13 représente le schéma de principe d'une installation M.H.D. fonctionnant en cycle fermé. Contrairement au cycle ouvert, le cycle fermé est réalisé au moyen d'un fluide invariable. Cela permet d'utiliser comme fluide moteur n'importe quel gaz pourvu qu'il convienne par ses propriétés physiques et pas uniquement l'air et les gaz de combustion, qui sont les seuls à être utilisés dans les installations travaillant à cycle ouvert. Dans les installations à

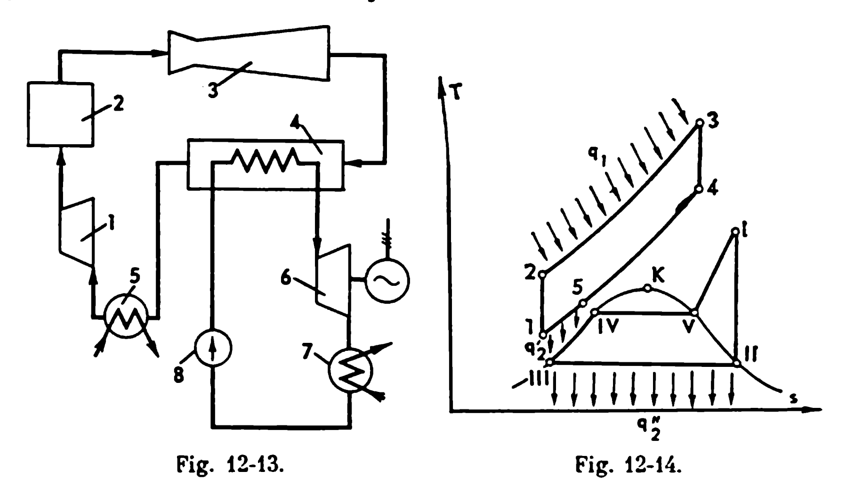


Fig. 12-13. Fig. 12-14.

cycle fermé la source chaude peut être constituée par un réacteur nucléaire. La fig. 12-13 représente justement le schéma d'une installation M.H.D. équipée d'une pile atomique.

Après avoir traversé le compresseur *1* qui en porte la pression de p_2 à p_1, le fluide moteur arrive à température T_2 dans le réacteur nucléaire *2* où il est réchauffé jusqu'à la température T_3. Ensuite, le fluide réchauffé est admis dans le générateur magnétohydrodynamique *3* où il subit une détente adiabatique de la pression p_1 jusqu'à la pression p_2, en développant une certaine quantité de travail. Le fluide détendu est envoyé, de même que dans le cycle ouvert, au générateur de vapeur *4* où il cède sa chaleur à l'eau servant de fluide moteur circulant dans le circuit de vapeur d'eau. Etant donné que le gaz sortant du générateur de vapeur *4* a généralement une température un peu trop élevée pour être admis directement dans le compresseur, on lui fait subir un refroidissement supplémentaire dans l'échangeur thermique *5* à circulation d'eau. Les organes constituant le circuit de vapeur d'eau représenté à la fig. 12-13 sont les mêmes que ceux de la fig. 12-11 (*6* est la turbogénératrice, *7* le condenseur, *8* la pompe).

La fig. 12-14 représente le diagramme *T-s* du cycle de l'installation M.H.D. travaillant en circuit fermé.

Les notations relatives au cycle de la vapeur d'eau sont les mêmes que celles de la fig. 12-12. Dans le cycle M.H.D. proprement dit, *1-2* est la compression adiabatique dans le compresseur ; *2-3* la fourniture de chaleur à pression constante (p_1 = const) ; *3-4* la détente adiabatique avec travail extérieur dans le générateur M.H.D. ; *4-5-1* la transformation isobare (p_2 =const) d'enlèvement de chaleur (*4-5* étant le transfert de chaleur au cycle de la vapeur d'eau et *5-1* le refroidissement dans l'échangeur thermique à circulation d'eau). Le rapport m du débit de fluide dans le cycle M.H.D. proprement dit au débit d'eau dans le cycle de la vapeur d'eau est déterminé par une relation analogue à (12-51b) :

$$m = \frac{i_{\rm I} - i_{\rm III}}{i_4 - i_5} \frac{1}{\eta_{\rm th.\,gv}}. \qquad (12\text{-}54)$$

Le rendement thermique de l'installation M.H.D. fonctionnant en cycle fermé s'exprime, en vertu de l'équation (12-52) par

$$\eta_{\rm th}^{\rm M.H.D.\,fer.} = \frac{m\,(i_3 - i_4 - i_2 + i_1) + (i_{\rm I} - i_{\rm II})}{m\,(i_3 - i_2)}. \qquad (12\text{-}55)$$

Bien entendu, cette relation est analogue à (12-53) qui donne le rendement thermique du cycle ouvert ; les indices correspondent aux états du diagramme *T-s* de la fig. 12-14.

Nous avons vu plus haut que le gaz inerte utilisé comme fluide moteur dans une installation M.H.D. fonctionnant en cycle fermé, peut être assimilé, en première approximation, à un gaz parfait à chaleur spécifique invariable. Cela permet de poser dans l'équation (12-55)

$$i_3 - i_2 = c_p\,(T_3 - T_2) \qquad (12\text{-}56)$$

et

$$i_3 - i_4 = \frac{k}{k-1} p_1 v_3 \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}\right], \qquad (12\text{-}57)$$

où k est l'exposant adiabatique. L'équation (12-57) est déduite des équations (8-8) et (8-28) dans l'hypothèse que la vitesse w_1 du gaz à l'entrée de la tuyère est si petite devant la vitesse à la sortie qu'on peut la négliger.

Remarquons que les meilleurs fluides pour une installation M.H.D. travaillant en cycle fermé sont l'argon et l'hélium. En effet, ces gaz ont une propriété remarquable ; aux températures inférieures à celles obtenues avec les gaz de combustion, ces gaz ensemencés convenablement de césium ou de potassium assurent une conductivité électrique plus élevée que celle des produits de combustion. C'est ainsi que l'emploi de l'hélium ensemencé de césium permet de prendre la température supérieure du cycle T_3 égale à 2000 °C, tout en assurant au fluide la même conductivité électrique que celle obtenue avec les gaz de combustion à la tempé-

rature de 2500 °C *. Cette circonstance simplifie la construction des générateurs M.H.D. avec des matériaux modernes caractérisés par une haute tenue aux températures élevées.

Le rendement thermique de l'installation M.H.D. fonctionnant en cycle fermé, déterminé par l'équation (12-55), peut atteindre une valeur de 0,65 et le rendement efficace une valeur d'environ 0,50. Donc, qu'elle fonctionne en cycle fermé ou ouvert, une installation M.H.D. permet de réaliser un rendement thermique toujours élevé.

La fig. 12-15 représente le schéma de principe d'une autre installation M.H.D. fonctionnant en cycle fermé. Elle diffère de l'installation que nous venons de considérer en ce qu'elle fonctionne non pas suivant un cycle binaire, mais grâce à un générateur M.H.D. et une turbine à gaz placés en série. Dans cette installation, le gaz est amené sous la pression p_1 dans le réacteur nucléaire *1*

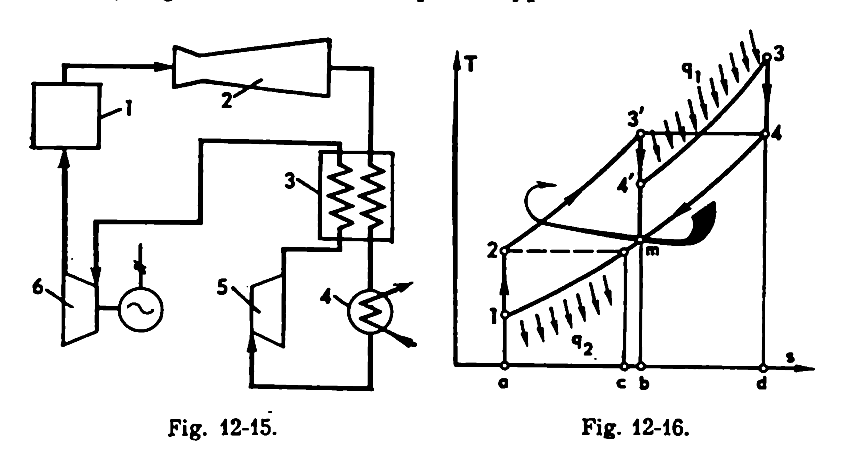


Fig. 12-15. Fig. 12-16.

où il reçoit une quantité de chaleur q_1. Le fluide réchauffé est dirigé dans le générateur M.H.D. où il subit une détente adiabatique jusqu'à la pression p_2, en produisant de l'énergie électrique. Le gaz sortant du générateur M.H.D. est envoyé dans le réfrigérant *4* à circulation d'eau où il cède sa chaleur. Le gaz refroidi subit une compression jusqu'à la pression $p_3 > p_1$ dans le compresseur *5* et vient au récupérateur *3* où il est réchauffé aux dépens de la chaleur cédée par le gaz sortant du générateur M.H.D. Après cela, le gaz chaud est admis sous la pression p_3 dans la turbine à gaz *6* où il subit une détente adiabatique de la pression p_3 jusqu'à la pression p_1, en développant du travail. Le gaz détendu est renvoyé de la turbine dans le réacteur nucléaire.

La fig. 12-16 représente le diagramme *T-s* du cycle de cette installation. Dans ce diagramme, *1-2* est la compression adiabatique de la pression p_2 jusqu'à la pression p_3 dans le compresseur; *2-3'* le réchauffage isobare (p_3 = const) du gaz dans le récupérateur-échangeur; *3'-4'* le travail développé dans la turbine à gaz; *4'-3* la fourniture isobare (p_1 = const) de la chaleur q_1 dans le réacteur nucléaire; *3-4* le travail produit dans le générateur M.H.D.; *4-m-1* l'isobare (p_2 = const) d'enlèvement de chaleur: *4-m* l'enlèvement de chaleur dans le ré-

* Ici et plus loin, il s'agit des résultats obtenus avec un plasma thermodynamiquement équilibré, c'est-à-dire un plasma dont les électrons, ions et atomes sont en équilibre thermodynamique.

cupérateur-échangeur *, *m-1* l'enlèvement de chaleur q_2 dans le réfrigérant à circulation d'eau.

Dans nombre de cas ce schéma qui assure également un rendement efficace élevé sera préféré aux autres.

Outre les générateurs magnétohydrodynamiques utilisant, comme milieu conducteur, un gaz partiellement ionisé on étudie également des générateurs M.H.D. fonctionnant avec des métaux liquides (généralement, des alcalins tels que le sodium, etc.). La conductivité électrique considérablement plus élevée d'un métal liquide (elle est de l'ordre de grandeur quatre ou cinq fois plus élevé que celle d'un gaz partiellement ionisé) permet d'obtenir de grandes puissances pour des vitesses relativement peu élevées du mouvement du métal dans le générateur M.H.D. Quant à la température du métal liquide entrant dans le générateur, elle peut être, au point de vue de l'efficacité de fonctionnement du générateur lui-même, assez basse, légèrement supérieure à celle de fusion du métal donné. Pour accélérer le fluide moteur on place souvent à l'entrée du générateur M.H.D. un injecteur fonctionnant avec de la vapeur de tel ou tel métal liquide.

Le rendement des installations M.H.D. à métal liquide est de beaucoup inférieur à celui des installations M.H.D. à plasma, en raison surtout de la mauvaise efficacité du procédé d'accélération des métaux liquides à l'aide d'un injecteur par exemple. Cependant le faible encombrement d'une telle installation, qui est possible grâce aux puissances spécifiques plus grandes, et l'emploi, pour assurer la circulation du fluide moteur, d'un dispositif ne comportant pas d'organes en mouvement (une pompe électromagnétique au lieu d'un compresseur encombrant) leur feront parfois préférer les installations M.H.D. à métal liquide (par exemple, dans les installations énergétiques de traction).

---

* Il est évident que l'aire *a-2-3'-b-a* est égale à l'aire *c-m-4-d-c*.

CHAPITRE 13

CYCLES FRIGORIFIQUES

13-1. Cycles et transformations inverses. Installations frigorifiques

Le refroidissement des corps jusqu'à une température inférieure à celle du milieu ambiant est obtenu au moyen d'installations frigorifiques fonctionnant suivant un cycle thermique inverse (fig. 13-1).

La notion de cycle inverse a été introduite aux chap. 2 et 3. Rappelons ici que par cycle inverse on entend un cycle dans lequel le travail de compression est supérieur au travail de détente et la

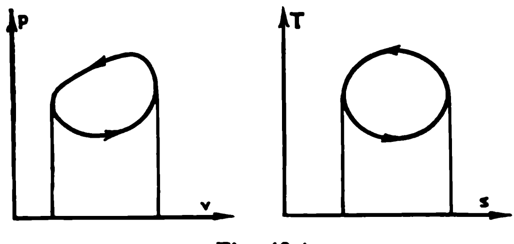


Fig. 13-1.

chaleur est transmise de la source froide à la source chaude aux dépens d'un travail extérieur.

Convenons d'utiliser, pour l'analyse des cycles frigorifiques les mêmes notations et symboles que pour les moteurs thermiques; la chaleur cédée par la source froide sera désignée par Q_2, la chaleur transmise à la source chaude par Q_1 et le travail fourni au cours du cycle par L_{cy} (les mêmes grandeurs rapportées à 1 kg de fluide évoluant seront désignées respectivement par q_1, q_2 et l_{cy}).

Il est évident que

$$q_1 = q_2 + l_{cy}, \tag{13-1}$$

c'est-à-dire que la chaleur q_1 transmise à la source chaude dans un cycle inverse est égale à la somme de la chaleur q_2 enlevée à la source froide et de la chaleur équivalente au travail l_{cy} dépensé pour la réalisation de ce cycle.

Si une machine réalise un cycle direct entre une source chaude et une source froide et une autre machine décrit en même temps, le cycle inverse entre les mêmes sources et que toutes les transformations constituant ces deux cycles soient réversibles, le travail l_{cy} développé dans le cycle direct, lorsque la chaleur passe de la source chaude à la source froide, sera égal au travail dépensé dans le cycle inverse pour réaliser le passage de la chaleur de la source froide à la source chaude. Dans le cas où les transformations que parcourent ces machines sont accompagnées de pertes irréversibles, le travail produit dans le cycle direct grâce à la chaleur q_1 empruntée à la source chaude sera inférieur au travail qui devra être dépensé dans le cycle inverse pour transmettre la même quantité de chaleur q_1 à la source chaude.

De même qu'une installation motrice, une installation frigorifique comporte un dispositif (un compresseur ou une pompe) destiné à la compression du fluide évoluant et un dispositif assurant la détente du fluide évoluant (le fluide évoluant dans les installations frigorifiques est appelé *fluide frigorigène* ou *agent frigorifique*). La détente du fluide frigorigène peut se faire soit avec production de travail utile (dans une machine à piston ou dans une turbine), soit sans production de travail utile, c'est-à-dire d'une manière essentiellement irréversible (par laminage) *. Les machines utilisées dans les installations frigorifiques pour refroidir le fluide évoluant (fluide frigorigène) au cours de sa détente avec production de travail sont appelées *détendeurs*. L'examen du diagramme *T-s* montre qu'on obtient la plus grande baisse de température par une détente de p_1 jusqu'à p_2 suivant une isentropique. C'est la raison pour laquelle les détendeurs sont soigneusement calorifugés en vue de rendre la détente aussi proche que possible d'une détente adiabatique. On distingue des détendeurs à piston et des détendeurs à turbine (turbodétendeurs). Les schémas de principe d'un détendeur à piston et d'un turbodétendeur sont analogues respectivement aux schémas d'un moteur à piston et d'une turbine.

L'efficacité du cycle d'une installation frigorifique est caractérisée par un facteur appelé *coefficient d'effet frigorifique* ε et défini par le rapport

$$\varepsilon = \frac{q_2}{l_{cy}} \tag{13-2}$$

ou, compte tenu de (13-1), par la relation

$$\varepsilon = \frac{q_2}{q_1 - q_2}. \tag{13-2a}$$

Si l'on utilise la notion de températures moyennes de fourniture et d'enlèvement de chaleur au cours du cycle, introduite au chap. 9, on peut écrire :

$$q_2 = T_{\text{four}}^{\text{moy}} \Delta s$$

* L'emploi d'une détente irréversible (sans production de travail utile) modifie radicalement le schéma de l'installation frigorifique par rapport à celui d'une installation motrice dans laquelle l'irréversibilité ne joue qu'un rôle auxiliaire et négatif.

et

$$q_1 = T_{\text{enl}}^{\text{moy}} \Delta s,$$

$T_{\text{four}}^{\text{moy}}$ étant la température moyenne à laquelle la chaleur est fournie au fluide frigorigène par la source froide, $T_{\text{enl}}^{\text{moy}}$ la température moyenne à laquelle la source chaude enlève de la chaleur au fluide frigorigène et Δs la variation d'entropie entre les points extrêmes du cycle (fig. 13-2). L'utilisation de ces relations permet d'écrire l'équation (13-2a) sous la forme:

$$\varepsilon = \frac{T_{\text{four}}^{\text{moy}}}{T_{\text{enl}}^{\text{moy}} - T_{\text{four}}^{\text{moy}}}. \qquad (13\text{-}3)$$

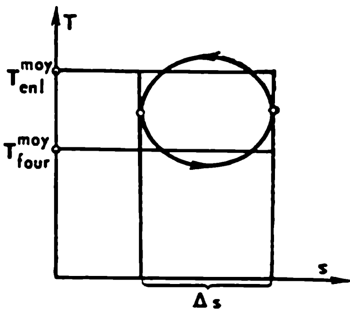


Fig. 13-2.

Le cycle d'une installation frigorifique est d'autant plus efficace que la valeur de ε est plus élevée: plus la valeur de ε est grande, moins important est le travail l_{cy} qui doit être dépensé pour enlever au corps à refroidir (à la source froide) la même quantité de chaleur q_2. Comme dans le cas du rendement thermique, la notion de coefficient d'effet frigorifique ne sera appliquée que pour l'analyse des cycles frigorifiques réversibles.

Dans le cas de cycles frigorifiques ne comportant pas de transformations essentiellement irréversibles, tel le laminage par exemple, il n'est pas difficils d'établir une relation entre le rendement thermique η_{th} caractérisant un cycle thermique direct et le coefficient d'effet frigorifique ε caractérisant un cycle thermique inverse: en remplaçant dans l'équation (13-2) le travail l_{cy} par la relation

$$l_{cy} = q_1 \eta_{th},$$

et le rapport q_2/q_1 par la relation

$$\eta_{th} = 1 - \frac{q_2}{q_1},$$

on obtient:

$$\varepsilon = \frac{1}{\eta_{th}} - 1. \qquad (13\text{-}4)$$

L'une des principales caractéristiques des installations thermiques motrices est leur puissance. Quant aux installations frigorifiques, elles sont caractérisées respectivement par la puissance frigorifique, c'est-à-dire par la quantité de chaleur enlevée au corps à refroidir dans l'unité de temps. La puissance frigorifique est généralement mesurée en kJ/h (ou en W ou, enfin, en kcal/h).

Au chap. 3 nous avons examiné le cycle d'une installation frigorifique idéalisée réalisant un cycle de Carnot réversible. Dans ce

cycle décrit entre la source chaude à température $T_{s.ch.}$ et la source froide à température $T_{s.fr.}$, le fluide frigorigène comprimé (du gaz ou de la vapeur), dont l'état dans le diagramme *T-s* (fig. 13-3) est représenté par le point *1*, subit une détente suivant l'adiabatique *1-2*, en développant un certain travail (en déplaçant un piston, par exemple). Au cours de cette détente adiabatique la température du fluide frigorigène tombe de T_1 à T_2. On détend adiabatiquement le fluide frigorigène jusqu'à l'instant où sa température devient égale à T_2, qui est inférieure d'une quantité infiniment petite dT à la température de la source froide $T_{s.fr.}$:

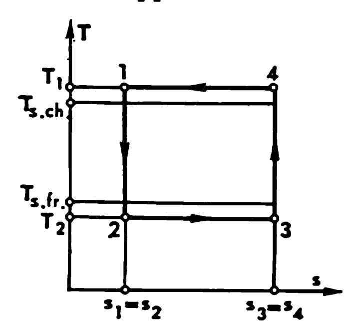


Fig. 13-3.

$$T_2 = T_{s.\,fr.} - dT.$$

Après la détente adiabatique, on fait subir au fluide frigorigène une détente isothermique *2-3* (suivant l'isotherme T_2 = const) au cours de laquelle il reçoit de la source froide la chaleur

$$q_2 = T_2 (s_3 - s_2). \tag{13-5}$$

A partir du point *3*, le fluide frigorigène subit une compression adiabatique de T_2 à T_1. La température T_1 est déterminée par la relation

$$T_1 = T_{s.\,ch.} + dT.$$

Ensuite, le fluide frigorigène fournit à la source chaude la chaleur

$$q_1 = T_1 (s_4 - s_1), \tag{13-6}$$

la température T_1 étant constante.

En cédant de sa chaleur, le fluide frigorigène diminue de volume spécifique si bien qu'il revient à l'état initial *1*. Le cycle est donc fermé.

Puisque $s_1 = s_2$ et $s_3 = s_4$, on déduit des équations (13-5) et (13-6):

$$l_{cy} = q_1 - q_2 = (T_1 - T_2)(s_3 - s_2); \tag{13-7}$$

et, en utilisant les relations (13-7) et (13-4) on obtient à partir de (13-2) pour un cycle de Carnot frigorifique réversible:

$$\varepsilon = \frac{T_2}{T_1 - T_2}. \tag{13-8}$$

Il n'est pas difficile de démontrer (en appliquant les méthodes utilisées au chap. 3 pour l'analyse des cycles des moteurs thermiques) que le cycle de Carnot frigorifique réversible est le plus efficace de tous les cycles frigorifiques réalisés entre des températures fixes données.

Il est naturel que, tout comme dans le cas des cycles moteurs, les cycles des installations frigorifiques réelles diffèrent d'un cycle de Carnot. On examinera plus loin des cycles réversibles d'installations frigorifiques réalisés suivant divers schémas.

L'analyse des pertes dues à l'irréversibilité des cycles réalisés dans les installations frigorifiques réelles * peut être effectuée à l'aide des méthodes qui ont été décrites en détail aux chap. 9 et au par. 11-3.

Suivant la nature du fluide frigorigène utilisé, les installations frigorifiques peuvent être divisées en deux groupes principaux:

1) les installations frigorifiques à gaz (notamment, les installations à air) dans lesquelles le fluide frigorigène, c'est-à-dire l'air, se trouve dans un état éloigné de la courbe de saturation);

2) les installations frigorifiques à vapeur, utilisant comme fluide frigorigène, les vapeurs de diverses substances liquides.

Parmi les installations frigorifiques à vapeur, on distingue les installations à compression, les installations à éjection et les installations à absorption.

Un groupe à part est constitué par les installations frigorifiques thermo-électriques dont le principe de fonctionnement repose sur l'utilisation de l'effet Peltier que nous avons déjà considéré et par les installations basées sur l'effet thermomagnétique d'Ettingshausen. Dans les installations frigorifiques de ce type le fluide frigorigène est supprimé.

Parmi les installations frigorifiques on doit également ranger les appareils destinés à obtenir des températures extrêmement basses par démagnétisation adiabatique des sels paramagnétiques.

Passons maintenant à l'étude des cycles réalisés dans les principales installations frigorifiques.

13-2. Cycle de l'installation frigorifique à air

L installation frigorifique à air a été l'une des premières machines frigorifiques utilisées dans la pratique.

Son schéma de principe est représenté par la fig. 13-4.

Le fluide frigorigène (l'air) est détendu dans le détendeur *1* de la pression p_1 à la pression p_2, en développant un travail que le détendeur transmet à la machine réceptrice d'énergie (en produisant, par exemple, de l'énergie électrique au moyen d'une génératrice électrique accouplée au détendeur). L'air refroidi, dont la température est passée de T_1 à T_2 par suite de la détente adiabatique dans le détendeur est dirigé dans le volume *2* à refroidir auquel il enlève de la chaleur. La transmission de chaleur du volume à refroidir à l'air se fait à pression constante de l'air (p_2 = const). La chaleur ne passera du volume à refroidir sur l'air de refroidissement que si la température de l'air sera pendant toute cette transformation iso-

* Le coefficient d'effet frigorifique d'un cycle pratique est appelé coefficient d'effet frigorifique réel.

bare inférieure à celle du volume à refroidir. En principe, la température de l'air T_3 sortant du volume à refroidir peut devenir égale à celle des corps à refroidir; mais, dans la pratique, elle lui est toujours légèrement inférieure. L'air sortant du volume à refroidir est envoyé dans le compresseur *3* * où sa pression est portée de p_2 à p_1 (et sa température s'élève de T_3 à T_4). L'air comprimé dans le compresseur est dirigé dans le réfrigérant *4*. Ce dernier est représenté par un échangeur thermique du type à surface dans lequel la température de l'air diminue puisque l'air cède de sa chaleur à l'eau circulant dans le réfrigérant. En principe, la température T_1 de l'air

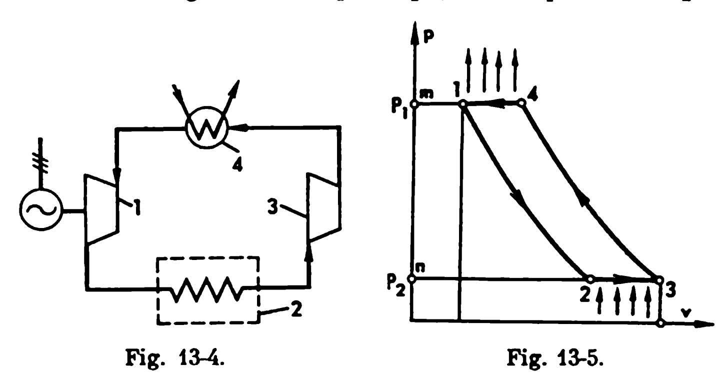


Fig. 13-4. Fig. 13-5.

à la sortie du réfrigérant peut être rendue aussi voisine que l'on veut de la température de l'eau de circulation, cependant dans la pratique la température de l'air sortant du réfrigérant est un peu supérieure à celle de l'eau de refroidissement. Le refroidissement de l'air dans le réfrigérant se produit à pression constante de l'air (p_1 = const).

La fig. 13-5 représente le diagramme *p-v* du cycle de l'installation frigorifique à air. Dans ce diagramme, *1-2* est la détente adiabatique de l'air dans le détendeur, *2-3* l'enlèvement de chaleur à pression constante au corps à refroidir, *3-4* la compression dans le compresseur, *4-1* le refroidissement de l'air à pression constante dans le réfrigérant, *3-4-1* la ligne de compression de l'air et *1-2-3* la ligne de détente. Le travail absorbé pour l'entraînement du compresseur est représenté par l'aire *m-4-3-n-m* et le travail produit par l'air dans le détendeur par l'aire *m-1-2-n-m*. Il en résulte que le travail l_{cy} dépensé dans le cycle de l'installation frigorifique à air est donné par l'aire *1-2-3-4-1*.

La compression de l'air dans le compresseur peut être réalisée soit suivant une adiabatique, soit suivant une isotherme, soit, enfin, suivant une polytropique ayant un exposant $1 < n < k$. Pour le même rapport des pressions p_1/p_2, c'est la compression adiabatique qui assure la plus grande élévation de la température du gaz

* On utilise surtout les turbocompresseurs.

dans le compresseur. La réfrigération de l'air est d'autant plus intense que la différence de température entre l'air et l'eau de circulation est plus grande. Cependant, pour une valeur donnée de la température de l'eau de refroidissement, l'élévation de la température de l'air entraîne une augmentation du travail à dépenser.

La fig. 13-6 représente le diagramme *T-s* du cycle de cette installation frigorifique. Dans ce diagramme, *1-2* est la détente adiabatique de l'air dans le détendeur; *2-3* la transformation isobare du volume à refroidir; *3-4* la compression adiabatique de l'air dans le compresseur et *4-1* la transformation isobare effectuée par le fluide dans le réfrigérant. L'examen de ce diagramme *T-s* montre que le cycle d'une machine frigorifique à air peut être considéré comme un cycle inversé d'une installation de turbine à gaz à combustion sous $p =$ $=$ const et à compression adiabatique de l'air dans le compresseur (voir fig. 10-16).

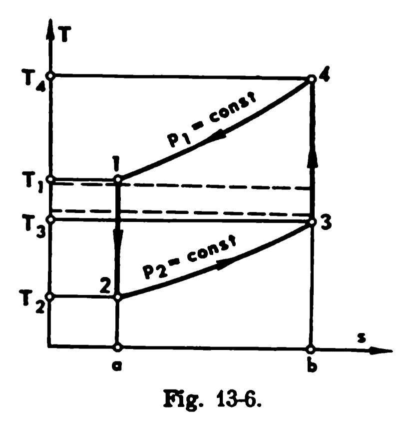


Fig. 13-6.

Dans le diagramme *T-s* de la fig. 13-6, la chaleur q_2 enlevée au volume à refroidir est représentée par l'aire *a-2-3-b-a*; le travail l_{cy} dépensé dans le cycle, par l'aire *1-2-3-4-1* et la chaleur q_1 cédée dans le réfrigérant, par l'aire *1-a-b-4-1*.

La pression de l'air dans les installations frigorifiques à air est, dans la plupart des cas, assez faible (en règle générale, elle ne dépasse pas 500 kPa, c'est-à-dire environ 5 kgf/cm²). Les installations frigorifiques à air permettent de maintenir la température du volume à refroidir dans de larges limites. Aussi, dans le cas général, lors du calcul des cycles réalisés dans ces installations frigorifiques doit-on considérer l'air comme un gaz réel. Pourtant, dans les cas où la température dans le volume à refroidir est considérablement supérieure à la température critique de l'air (cette dernière est de —140,7 °C ou 132,5 K), l'air peut être traité comme un gaz parfait à chaleur spécifique invariable.

La chaleur q_2 enlevée par l'air au volume à refroidir (à la source froide) dans la transformation isobare *2-3* a pour valeur

$$q_2 = i_3 - i_2; \tag{13-9}$$

la chaleur q_1 cédée par l'air à l'eau de refroidissement dans le réfrigérant (à la source chaude) pendant la transformation isobare *4-1* est:

$$q_1 = i_4 - i_1. \tag{13-10}$$

En supposant que l'air est un gaz parfait à chaleur spécifique invariable, on déduit des relations (13-9) et (13-10)

$$q_2 = c_p (T_3 - T_2)$$

et

$$q_1 = c_p (T_4 - T_1).$$

En portant ces valeurs de q_2 et q_1 dans l'équation (13-2a), on obtient pour le coefficient d'effet frigorifique du cycle d'une installation frigorifique à air l'expression suivante:

$$\varepsilon = \frac{T_3 - T_2}{(T_4 - T_1) - (T_3 - T_2)} \qquad (13\text{-}11)$$

ou, ce qui revient au même,

$$\varepsilon = \frac{1}{\frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} - 1} \qquad (13\text{-}11a)$$

L'équation (7-61) donne pour la transformation isobare *3-4*

$$\frac{T_4}{T_3} = \left(\frac{p_4}{p_3}\right)^{\frac{k-1}{k}} \qquad (13\text{-}12)$$

et, d'une façon analogue, pour la transformation adiabatique *1-2*:

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{k-1}{k}}. \qquad (13\text{-}13)$$

Puisque pour les transformations isobares *4-1* et *2-3* on a

$$p_1 = p_4 \text{ et } p_2 = p_3,$$

il résulte immédiatement des relations (13-12) et (13-13) que

$$\frac{T_4}{T_3} = \frac{T_1}{T_2}. \qquad (13\text{-}14)$$

En tenant compte de cette dernière relation, il est aisé de montrer que

$$\frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = \frac{T_1}{T_2}. \qquad (13\text{-}15)$$

En portant cette valeur dans l'équation (13-11a), on obtient

$$\varepsilon = \frac{1}{\frac{T_1}{T_2} - 1} \qquad (13\text{-}16)$$

ou, ce qui revient au même,

$$\varepsilon = \frac{T_2}{T_1 - T_2}. \qquad (13\text{-}16a)$$

En substituant à T_1/T_2 dans l'équation (13-16) sa valeur tirée de l'équation (13-13), on obtient pour ε l'expression suivante:

$$\varepsilon = \frac{1}{\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{k-1}{k}} - 1}. \tag{13-17}$$

L'équation (13-16a) ressemble à l'équation (13-8) du coefficient d'effet frigorifique d'un cycle de Carnot inverse. Cependant cette ressemblance n'est qu'apparente parce que dans le cycle de Carnot inverse T_2 est une température qui est égale, à la limite, à celle du volume à refroidir (désignons-la par T_{II}), alors que dans le cycle d'une machine frigorifique à air T_2 est de beaucoup inférieure à T_{II} (dans ce cycle la température T_{II} est égale à la limite à la température T_3). Il en résulte que pour la même valeur de la température T_1 le coefficient d'effet frigorifique d'un cycle de Carnot inverse est supérieur à celui d'un cycle de la machine frigorifique à air. Cette constatation résulte immédiatement de l'examen du diagramme T-s de la fig. 13-7 qui représente le cycle de Carnot inverse (*1-2k-3-3k-1*) et le cycle (*1-2-3-4-1*) d'une installation frigorifique à air réalisés dans le même intervalle de température de T_I (nous désignons ainsi la température de l'eau de refroidissement, c'est-à-dire celle de la source chaude) à T_{II}. On voit sur ce diagramme que la chaleur enlevée est plus faible dans le cycle de l'installation frigorifique à air que dans le cycle de Carnot inverse (ces chaleurs sont représentées respectivement par les aires *a-2-3-b-a* et *a-2k-3-b-a* de la fig. 13-7), alors que le travail dépensé dans le cycle de l'installation frigorifique à air (aire *1-2-3-4-1*) est plus grand que dans le cycle de Carnot inverse (aire *1-2k-3-3k*-1). Il est à remarquer que la valeur de ε pour le cycle de l'installation frigorifique à air diffère beaucoup de celle de ε pour le cycle de Carnot inverse. Envisageons ces cycles par exemple dans le cas où ils sont décrits entre les températures $T_I = 20$ °C et $T_{II} = -5$ °C. Supposons en outre que $p_1 = 390$ kPa (4 kgf/cm²) et $p_2 = 98$ kPa (1 kgf/cm²) pour le cycle de l'installation frigorifique à air, et que par ailleurs $T_1 = T_I =$ $= 20$ °C (293,15 K) aussi bien pour le cycle de Carnot que pour celui de l'installation frigorifique à air. En ce qui concerne T_2, il est évident que dans le cycle de Carnot inverse $T_2 = T_{II} = -5$ °C (268,15 K) et dans celui de l'installation frigorifique à air il est

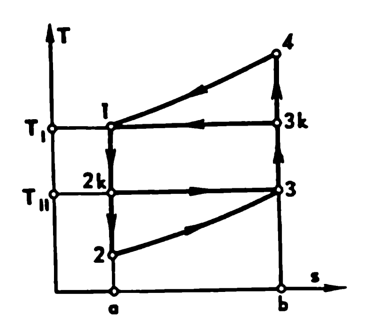


Fig. 13-7.

donné en vertu de (13-13) par

$$T_2 = T_1 \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}.$$

Si comme précédemment on prend l'exposant adiabatique de l'air égal à $k = 1{,}35$ et que l'on remplace T_1, p_1 et p_2 par leurs valeurs, on obtient $T_2 = 204$ K. Donc, en vertu de l'équation (13-8), on obtient pour le cycle de Carnot inverse:

$$\varepsilon = \frac{268{,}15}{293{,}15 - 268{,}15} = 10{,}7$$

et, d'après l'équation (13-16a), pour le cycle de la machine frigorifique à air

$$\varepsilon = \frac{204}{293{,}15 - 204} = 2{,}29,$$

une valeur qui est 4,68 fois plus petite que dans le cycle de Carnot inverse.

Cela signifie qu'à travail égal, la puissance frigorifique d'une installation à air est de beaucoup inférieure à celle d'une installation réalisant un cycle de Carnot inverse. Les installations frigorifiques à air sont donc caractérisées par un grand débit d'air.

Les inconvénients que présente le cycle d'une installation frigorifique à gaz sont dus au fait que l'enlèvement de chaleur au volume à refroidir et la fourniture de chaleur par l'air au réfrigérant se font non pas suivant une isotherme mais le long d'une isobare, de sorte que la température moyenne d'enlèvement de chaleur T_{enl}^{moy} dans le cycle est supérieure à T_I, et la température moyenne de fourniture de chaleur T_{four}^{moy} inférieure à T_{II}. Il est évident que dans le cycle d'une installation frigorifique à air les valeurs de T_{enl}^{moy} et T_{four}^{moy} seront d'autant plus voisines respectivement de T_I et T_{II} que ce cycle sera plus « étroit » dans le diagramme T-s, c'est-à-dire que l'air sortant du détendeur est moins sous-refroidi par rapport au volume à refroidir [en d'autres termes, que la différence $(T_{II} - T_2)$ de la fig. 13-8 est plus faible]. Dans le diagramme T-s de la fig. 13-8 sont représentés deux cycles d'une installation frigorifique à air: *1-2-3-4-1* et *1-2'-3'-4'-1* réalisés dans le même intervalle de température (entre T_I et T_{II}). De l'examen de ce diagramme il résulte immédiatement que les valeurs de T_{enl}^{moy} et T_{four}^{moy} sont plus voisines respectivement de T_I et T_{II} dans le cycle «étroit» *1-2'-3'-4'-1* que dans le cycle «large» *1-2-3-4-1*.

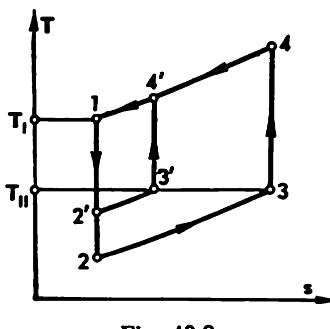


Fig. 13-8.

Le coefficient d'effet frigorifique ε est donc, en vertu de l'équation (13-3), d'autant plus élevé que le cycle est plus « étroit ». Cependant, on ne doit pas perdre de vue que le « rétrécissement » du cycle [c'est-à-dire la réduction de la différence $(T_{II} - T_2)$] entraîne, comme il résulte de l'examen du diagramme T-s de la fig. 13-8, une diminution de la quantité de chaleur q_2 enlevée pendant le cycle au volume à refroidir. Ainsi, bien que le cycle frigorifique devienne théori-

quement plus efficace, l'obtention de la même puissance frigorifique (égale à celle du cycle *1-2-3-4-1*) implique un accroissement du débit d'air dans le circuit de l'installation. En outre, l'irréversibilité de la compression adiabatique et de la détente dans une installation réelle est plus néfaste pour le cycle « étroit » que pour le cycle « large ».

Les installations frigorifiques à air équipées de compresseurs à piston étaient répandues dans la deuxième moitié du XIXe siècle. Depuis le début du XXe siècle, elles ne sont plus employées dans l'industrie à cause de leur faible efficacité économique. Aujourd'hui, elles ont cédé la place aux installations à récupération équipées de turbocompresseurs permettant d'accroître l'efficacité économique et d'élargir le champ d'applications des installations frigorifiques à air.

13-3. Cycle de l'installation frigorifique à compression de vapeur

Dans une installation frigorifique, on n'arrive à réaliser la fourniture et l'enlèvement de chaleur suivant des isothermes que si l'on utilise comme fluide frigorigène la vapeur humide d'un liquide quelconque bas-bouillant dont la température d'ébullition à la pression atmosphérique $t_s \leqslant 0$ °C. De ce point de vue, un tel cycle ressemble à un cycle moteur de Rankine réalisé au moyen de la

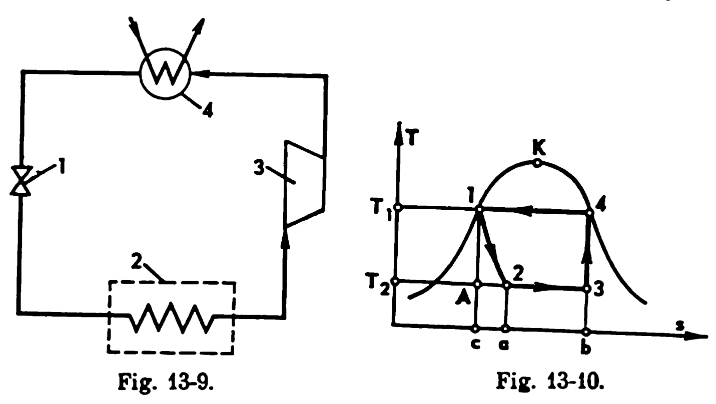


Fig. 13-9.

Fig. 13-10.

vapeur humide en vue d'assurer des transformations isothermes de fourniture et d'enlèvement de chaleur.

La fig. 13-9 représente le schéma d'une installation frigorifique fonctionnant suivant un cycle à vapeur humide, la fig. 13-10 le diagramme *T-s* de ce cycle.

La vapeur humide est comprimée dans le compresseur *3* jusqu'à la pression p_1 puis envoyée dans le réfrigérant (condenseur) *4* où elle se condense en cédant de la chaleur à l'eau de circulation. Cette condensation s'effectue suivant l'isobare-isotherme *4-1*, si bien qu'à la sortie du condenseur on obtient un liquide à l'état de saturation

représenté par le point *1* sur le diagramme *T-s*. Dans le cas où l'enlèvement de chaleur se fait suivant une isotherme, la différence de température entre la vapeur en condensation et l'eau de refroidissement peut être très faible.

Le fluide frigorigène liquide devrait ensuite être dirigé dans un détendeur. Cependant, la construction d'un détendeur susceptible de détendre non pas un gaz ni même de la vapeur, mais un liquide saturé, en produisant du travail, est un problème technique très délicat. Pour cette raison, dans les installations frigorifiques utilisant en qualité de fluides frigorigènes les vapeurs humides de liquides à basse température d'ébullition, les détendeurs sont généralement supprimés et la détente avec production de travail extérieur est remplacée par une détente sans travail extérieur, c'est-à-dire par le laminage que nous avons étudié au par. 7-6. Rappelons ici que (voir par. 7-6) dans le domaine à deux phases on a partout $\alpha_i^{dph} > 0$, autrement dit, le laminage de la vapeur humide entraîne toujours son refroidissement. Le laminage adiabatique d'une substance s'accompagne d'un accroissement de l'entropie de cette substance, alors que son enthalpie reste invariable.

Le fluide frigorigène liquide à la pression p_1 et à la température T_1 (le point *1* dans le diagramme *T-s* de la fig. 13-10) est dirigé dans la soupape à étranglement *1* (fig. 13-9) que l'on appelle régleur, où il subit une détente par laminage jusqu'à la pression p_2. A la sortie du régleur on obtient une vapeur humide à la température T_2 caractérisée par un titre bas. Le laminage qui est une transformation irréversible, est représenté dans le diagramme *T-s* par la ligne *1-2* (rappelons que cette représentation de la détente par laminage dans le diagramme *T-s* est conventionnelle parce qu'en toute rigueur les transformations irréversibles ne peuvent pas être représentées dans les diagrammes d'état).

Après le régleur la vapeur humide est envoyée dans l'évaporateur *2* (fig. 13-9) qui est placé dans le milieu à refroidir. La chaleur enlevée aux corps à refroidir produit l'évaporation du liquide contenu dans la vapeur humide si bien que le titre de celle-ci augmente. La transformation isobare-isotherme pendant laquelle le fluide frigorigène reçoit dans l'évaporateur la chaleur cédée par le milieu à refroidir est représentée dans le diagramme *T-s* de la fig. 13-10 par la ligne *2-3*. La valeur de la pression p_2 est réglée de manière que la température de saturation qui lui correspond soit un peu inférieure à la température du milieu à refroidir. A la différence du détendeur, le régleur assure une variation continue de la température dans le milieu à refroidir grâce à son ouverture très progressive qui détermine la pression et la température de la vapeur humide dans l'évaporateur.

La vapeur à titre élevé qui sort de l'évaporateur est envoyée dans le compresseur où elle subit une compression adiabatique de la pression p_2 jusqu'à la pression p_1. Au cours de la compression adiabatique (la ligne *3-4* dans le diagramme *T-s* de la fig. 13-10) le titre de la vapeur augmente si bien qu'à la sortie du compresseur on obtient

une vapeur saturée sèche *. Remarquons que dans les divers régimes de fonctionnement de l'installation il est possible que la vapeur sortant du compresseur soit aussi bien dans le domaine de saturation que dans celui de surchauffe (fig. 13-11). Depuis le compresseur la vapeur est envoyée dans le condenseur *4* et le cycle se ferme.

Une telle installation est appelée installation à compression de vapeur parce que la vapeur humide y est comprimée à l'aide d'un compresseur. Le cycle que nous venons de considérer ne diffère d'un cycle de Carnot inverse que par le fait que le refroidissement du fluide frigorigène de la température T_1 jusqu'à la température T_2 s'effectue

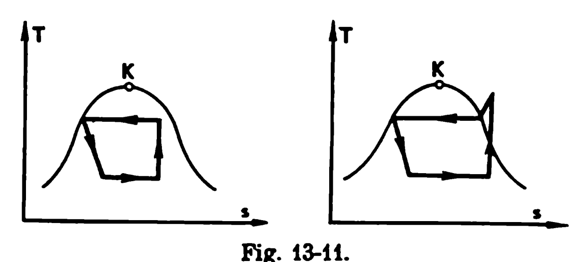


Fig. 13-11.

non pas suivant une adiabatique de la détente réversible dans le détendeur (*1-A* dans le diagramme *T-s* de la fig. 13-10) mais suivant une adiabatique *1-2* de la détente irréversible par laminage dans le régleur. Cette irréversibilité du laminage entraîne une diminution de la puissance frigorifique du cycle par rapport à celle obtenue dans un cycle de Carnot inverse. En effet, comme le montre la fig. 13-10, la quantité de chaleur q_2 enlevée à la source froide (au milieu à refroidir) dans le cycle d'une installation à compression de vapeur est représentée par l'aire *a-2-3-b-a*, alors que la quantité de chaleur q_2 prise au cours d'un cycle de Carnot inverse réalisé entre les mêmes températures et entropies est donnée par l'aire plus grande *c-A-3-b-c*.

Dans le cycle considéré de l'installation frigorifique à compression de vapeur, le travail nécessaire à l'entraînement du compresseur effectuant la compression adiabatique du fluide frigorigène est

$$l_{\text{comp}} = i_4 - i_3; \tag{13-18}$$

puisque la détente du fluide frigorigène s'effectue dans ce cycle sans production de travail extérieur (au cours de la détente $i_1 = i_2$), il est évident que le travail dépensé dans le cycle est égal au travail l_{comp} absorbé par le compresseur et donc, en vertu de (13-18), on a

$$l_{\text{cy}} = i_4 - i_3. \tag{13-18a}$$

---

* Parfois, la vapeur sortant du milieu à refroidir est envoyée dans un séparateur où se déposent des gouttelettes de liquide et la vapeur admise dans le compresseur devient saturée sèche, ce qui permet d'améliorer le rendement interne relatif du compresseur.

La chaleur q_2 fournie au fluide frigorigène dans le milieu à refroidir a pour expression:

$$q_2 = i_3 - i_2. \qquad (13\text{-}19)$$

En portant ces valeurs de l_{cy} et de q_2 dans l'équation (13-2), on obtient l'expression suivante pour le coefficient d'effet frigorifique du cycle à compression de vapeur

$$\varepsilon = \frac{i_3 - i_2}{i_4 - i_3}. \qquad (13\text{-}20)$$

Comme le montrent les calculs, le coefficient d'effet frigorifique ε du cycle de l'installation à compression de vapeur est plus proche de celui du cycle de Carnot frigorifique que de celui du cycle de l'installation frigorifique à air (un exemple numérique est donné plus loin). Ainsi, comparée à une installation frigorifique à air, l'installation à compression de vapeur réalise un meilleur coefficient d'effet frigorifique et assure une puissance frigorifique plus élevée. Dans un petit intervalle de température, l'installation à compression de vapeur est donc plus perfectionnée au point de vue thermodynamique que celle à air. Dans un large intervalle de température c'est l'installation frigorifique à gaz qui s'avère plus avantageuse.

Les principales conditions que doivent remplir les fluides frigorigènes utilisés dans les installations à compression de vapeur sont les suivantes: premièrement, l'intervalle de température dans lequel est décrit le cycle (c'est-à-dire entre T_1 et T_2, voir fig. 13-10) doit se trouver entre le point critique et le point triple du fluide (en d'autres termes, la vapeur humide doit pouvoir exister dans cet intervalle de température); deuxièmement, il est nécessaire que dans cet intervalle de température la pression des vapeurs saturées du fluide frigorigène ne soit ni trop basse (une tension trop basse impliquerait un vide poussé qui compliquerait la construction de l'installation), ni trop élevée (ce qui amenerait aussi à une complication de l'installation).

En ce qui concerne la température supérieure T_1 dans le cycle de l'installation à compression de vapeur, sa valeur est à peu près la même pour tous les fluides frigorigènes, puisqu'elle est déterminée par la valeur de la température de l'eau de refroidissement circulant dans le condenseur. De même que dans les condenseurs des centrales thermiques, la température de l'eau de refroidissement des condenseurs équipant les machines frigorifiques peut varier dans les limites de 0 à 30 °C. Pour les calculs d'estimation on peut considérer qu'en moyenne $T_\text{I} = 20$ °C et poser, à partir de cette valeur, la température supérieure du cycle (c'est-à-dire la température de condensation correspondant à la pression supérieure p_1 du cycle) égale à $T_1 = T_\text{I} + (5 \text{ à } 10)$ °C.

La température inférieure T_2 du cycle est fixée d'avance en fonction de l'usage auquel est destinée l'installation frigorifique. Les installations frigorifiques à compression de vapeur sont utilisées

pour obtenir et maintenir dans le milieu à refroidir des températures de 0 à —120 °C et parfois même des températures plus basses encore. Il va de soi que le choix du fluide frigorigène lors de l'étude d'un projet d'installation frigorifique est déterminé par l'intervalle de température dans lequel doit fonctionner l'installation donnée. Il est souhaitable qu'à la température inférieure T_2 du cycle, la pression des vapeurs saturées du fluide frigorigène soit voisine de la pression atmosphérique; cela permettrait de simplifier la construction de l'installation parce qu'elle devrait satisfaire à des conditions moins sévères quant à l'étanchéité du vide.

L'examen de la fig. 13-10 montre que la quantité de chaleur q_2 enlevée au milieu à refroidir pendant un cycle (l'aire *a-2-3-b-a*) est d'autant plus grande que la différence d'entropie $(s_3—s_2)$ est plus élevée puisque

$$q_2 = T_2 (s_3 - s_2); \quad (13\text{-}21)$$

la différence $(s_3 - s_2)$ est d'autant plus grande que le cycle est plus « large », c'est-à-dire que la différence d'entropie $(s_4 - s_1)$ est plus élevée, cette dernière étant

$$s_4 - s_1 = \frac{r}{T_1}, \quad (13\text{-}22)$$

où r est la chaleur d'évaporation du fluide frigorigène donné à la température T_1. Il en résulte que pour la même dépense de fluide frigorigène dans l'installation, la puissance frigorifique du cycle sera d'autant plus élevée que la chaleur d'évaporation du fluide frigorigène à la température supérieure du cycle est plus grande. Ainsi, r peut très bien servir de critères pour caractériser le fluide frigorigène.

De nombreux fluides frigorigènes ont été proposés pour les installations frigorifiques à compression de vapeur. Considérons les plus employés d'entre eux.

Signalons tout d'abord que dans l'intervalle de température indiqué plus haut l'eau ne peut pas être utilisée en qualité de fluide frigorigène parce que, premièrement, la température correspondant au point triple de l'eau est égale à 0,01 °C (et, par conséquent, au-dessous de cette température le mélange à deux phases se compose non pas d'eau et de vapeur mais de vapeur et de glace) et, deuxièmement, la pression de saturation de l'eau à des températures même supérieures à celle du point triple est très faible [au point triple $p_s = 610{,}8$ Pa (0,006228 kgf/cm²) et à 5 °C, $p_s = 871{,}8$ Pa (0,008890 kgf/cm²)]. Pour toutes ces raisons, la vapeur d'eau ne peut pas être utilisée dans les installations frigorifiques dont $T_2 < 3$ °C.

La fig. 13-12 représente (à l'échelle logarithmique) la variation de la pression de saturation de divers fluides frigorigènes en fonction de la température, dans l'intervalle de —100 °C à +50 °C et la fig. 13-13 la variation de la chaleur d'évaporation des fluides fri-

gorigènes en fonction de la température dans le même intervalle de température.

L'examen de la fig. 13-12 montre que l'anhydride carbonique CO_2 qui a été l'un des premiers fluides frigorigènes utilisés dans l'industrie frigorifique est caractérisé à $T_1 = 20$ °C par une pression considérable des vapeurs saturées (5700 kPa ou 58,1 kgf/cm²), ce qui conduit à une complication de l'installation utilisant ce fluide frigorigène ; même à $T_2 = -30$ °C, la pression des vapeurs d'anhydride carbonique vaut 1430 kPa (14,6 kgf/cm²).

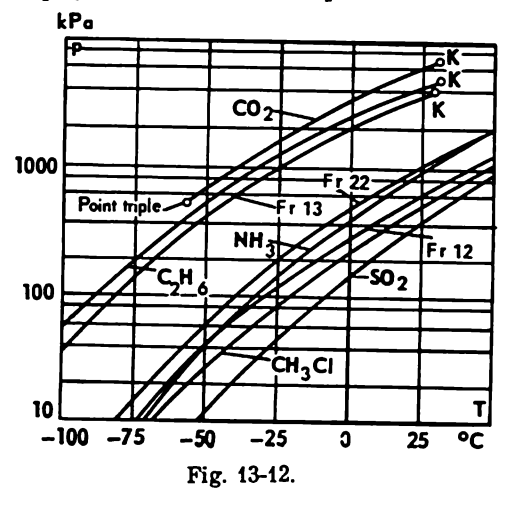


Fig. 13-12.

L'un des meilleurs fluides frigorigènes est l'ammoniac NH_3. A la température $T_1 = 20$ °C, la pression des vapeurs saturées d'ammoniac est de 857 kPa (8,74 kgf/cm²), alors qu'à la pression de 98 kPa (1 kgf/cm²) correspond une température de saturation égale à —34 °C. Cela signifie qu'une installation frigorifique à compression de vapeur d'ammoniac pour des températures $T_2 \geqslant -34°$ C n'exige pas de vide, ce qui en simplifie naturellement la construction. A signaler également, comme le montre dans la fig. 13-13 la courbe représentative de la fonction $r = f(T)$, que l'ammoniac possède, par rapport à d'autres fluides frigorigènes, une chaleur d'évaporation considérablement plus élevée et permet donc d'obtenir une plus grande puissance frigorifique par 1 kg de fluide frigorigène. Ces qualités valent à l'ammoniac d'être parmi les fluides frigorigènes les plus largement utilisés dans l'industrie frigorifique. Cependant il présente l'inconvénient d'être toxique et d'attaquer les métaux non ferreux, ce qui ne permet pas de l'employer dans les appareils ménagers.

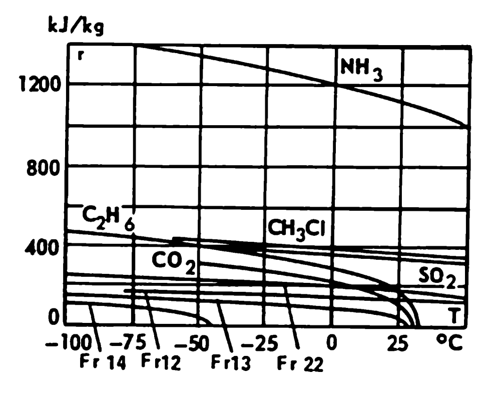


Fig. 13-13.

On voit sur la fig. 13-12 que le chlorure de méthyle (CH_3Cl) est un bon fluide frigorigène. Parfois on utilise l'éthane (C_2H_6). Quant

à l'anhydride sulfureux (SO_2), il n'est pas employé à cause de sa haute toxicité.

Actuellement, on utilise de plus en plus, comme fluides frigorigènes, les produits dits fréons. Ce sont des composés résultant de la substitution d'un nombre variable d'atomes de fluor et de chlore à un même nombre d'atomes d'hydrogène dans certains hydrocarbures saturés simples (principalement, des dérivées du méthane). Les fréons sont chimiquement stables, inoffensifs et n'attaquent pas les matériaux entrant dans la construction des machines (pour $T < < 200$ °C). A la pression atmosphérique la température d'ébullition des fréons varie dans un large intervalle. C'est ainsi qu'à la pression atmosphérique le fréon 14 (CF_4) se met en ébullition à $T = = -128$ °C, le fréon 13 ($CClF_3$) à $T = -82$ °C, le fréon 22 ($CHClF_2$) à $T = -40{,}8$ °C et le fréon 12 (CCl_2F_2) à $T = -29{,}8$ °C.

Tableau 13-1

Comparaison de quelques fluides frigorigènes

Fluide frigorigène	Pression des vapeurs saturées, kPa		Coefficient d'effet frigorifique ε	$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_C}$	Débit de fluide frigorigène, kg/h
	à $T_2 = -15$ °C	à $T_1 = 30$ °C			
Toute substance décrivant un cycle de Carnot	—	—	5,74	1	—
Anhydride carbonique	2305	7163	2,56	0,447	96,0
Ammoniac	236	1167	4,85	0,845	11,2
Fréon 12	182	744	4,72	0,823	106,8
Anhydride sulfureux	81	458	4,74	0,825	38,4
Chlorure de méthyle	144	658	4,67	0,817	38,6
Propane	289	1070	4,88	0,850	44,9

Le fréon 12, qui est le plus courant, est utilisé notamment dans les machines frigorifiques ménagères et commerciales *. Par ses propriétés thermodynamiques, il est analogue à l'ammoniac, mais sa chaleur d'évaporation est plus faible.

Le tableau 13-1 réunit, à titre de comparaison des propriétés de quelques fluides frigorigènes, les résultats du calcul du cycle d'une installation frigorifique à compression de vapeur pour $T_1 = = 30$ °C, $T_2 = -15$ °C et une puissance frigorifique de 13 942 kJ/h (3330 kcal/h). Ce tableau indique également les valeurs de la pression des vapeurs saturées des fluides frigorigènes à 30 °C et à —15 °C, les valeurs du coefficient d'effet frigorifique du cycle et les débits de fluides frigorigènes assurant la puissance frigorifique donnée.

* Les réfrigérateurs domestiques sont en règle générale du type à compression de vapeur et sont équipés de compresseurs à piston.

On y trouve aussi les rapports du coefficient d'effet frigorifique du cycle d'une installation frigorifique à compression de vapeur à celui d'un cycle de Carnot inverse décrit dans le même intervalle de température.

L'examen de ce tableau montre que le cycle d'une installation frigorifique à compression de vapeur assure un effet frigorifique ε qui ne diffère pas trop de celui obtenu dans le cycle de Carnot inverse (par rapport au cycle d'une installation frigorifique à air). La seule exception doit être faite, comme on le voit dans ce tableau, pour le cycle à vapeur d'anhydride carbonique. La valeur relativement basse de ε obtenue dans le cycle à vapeur d'anhydride carbonique s'explique par le fait que la température T_1 étant égale à 30 °C, donc voisine de la température critique (31,0 °C) de l'anhydride carbonique, la chaleur de condensation à cette température est bien faible, le cycle est « étroit » et, partant, l'influence du caractère non isentropique de la détente dans le robinet régleur s'accroît brusquement.

L'ammoniac assure un coefficient d'effet frigorifique élevé du cycle pour un débit assez faible du fluide frigorigène ; les installations utilisant le fréon 12 cèdent peu à celles à ammoniac, mais elles exigent un débit beaucoup plus grand du fluide frigorigène (à cause de la faible chaleur d'évaporation du fréon 12).

La première installation frigorifique à compression de vapeur utilisant comme fluide frigorigène les vapeurs d'éther a été mise au point en 1834. Après, on a commencé à employer l'éther méthylique et l'anhydride sulfureux. L'ingénieur allemand K. Linde a construit une installation à compression de vapeur d'ammoniac en 1874 et une installation à anhydride carbonique en 1881. Dans les années 30 de notre siècle on a utilisé pour la première fois, en qualité de fluides frigorigènes, les fréons dont on avait réussi à obtenir la synthèse.

Jusqu'aux années 20 les installations frigorifiques étaient équipées exclusivement de compresseurs à piston. Ensuite, on a commencé à utiliser, dans les grosses machines frigorifiques, les compresseurs rotatifs, les compresseurs hélicoïdaux et les turbocompresseurs.

A l'heure actuelle, les installations frigorifiques à compression de vapeur fonctionnant dans la zone des températures de refroidissement modérées sont, dans de nombreux cas, les plus efficaces de toutes les machines frigorifiques ; elles sont largement utilisées dans l'industrie et dans la vie courante.

Un processus technologique important est la production de l'anhydride carbonique à l'état solide. L'anhydride carbonique solide est obtenu dans une installation frigorifique à compression utilisant l'anhydride carbonique comme fluide frigorigène. Le procédé de production de l'anhydride carbonique solide est bien simple : l'anhydride carbonique liquide à l'état de saturation subit une détente par laminage dans un robinet régleur jusqu'à une pression inférieure à celle du point triple. A la sortie du robinet régleur on obtient alors un mélange à deux phases en équilibre comprenant de la vapeur saturée sèche d'anhydride carbonique et des cristaux de cette substance. Les cristaux (dont la quantité dépend du titre de ce mélange à deux phases) se déposent et sont extraits, alors

que le gaz est renvoyé dans le compresseur et répète tout le cycle. Les cristaux d'anhydride carbonique quittant le cycle sont remplacés par de nouvelles portions de gaz carbonique.

Les paramètres de l'anhydride carbonique au point triple sont: $T_{p.tr.} = -56{,}6$ °C; $p_{p.tr.} = 518$ kPa (5,28 kgf/cm²). Puisque la pression de l'anhydride carbonique à l'état de saturation à la température supérieure du cycle (25 °C) est égale à $p_1 = 6430$ kPa (65,6 kgf/cm²) et, dans ce cycle, l'anhydride carbonique à l'état liquide saturé se détend par laminage jusqu'à la pression $p_2 = 98$ kPa (1 kgf/cm²) ($T_s = -78{,}5$ °C), il est évident que le rapport des pressions à l'aspiration et au refoulement du compresseur prend une valeur assez élevée ($p_1/p_2 = 65{,}6$). Si l'on prend en considération le fait que la vapeur aspirée par le compresseur est une vapeur saturée sèche et non une vapeur humide (le deuxième constituant du mélange diphasé savoir l'anhydride carbonique solide, est retiré du mélange), il devient clair que l'anhydride carbonique sortant du compresseur avec un tel degré d'élévation de la pression sera fortement surchauffé: sa température sera égale à environ 216 °C.

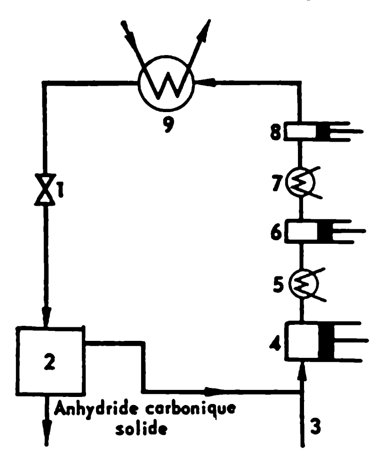


Fig. 13-14.

Comme on ne peut obtenir en une seule phase des valeurs aussi élevées pour le rapport des pressions p_1/p_2, on a recours à la compression étagée avec refroidissement intermédiaire de l'anhydride carbonique en cours de compression. Les installations destinées à la production d'anhydride carbonique solide sont généralement équipées de compresseurs à piston à trois étages avec refroidissement intermédiaire par circulation d'eau. La fig. 13-14 représente le schéma de principe d'une installation simple destinée à la production d'anhydride carbonique solide. Dans ce schéma: *1* est le robinet régleur; *2* la chambre d'anhydride carbonique solide; *3* l'entrée du gaz complémentaire dans le circuit de l'installation; *4*, *6* et *8* les premier, deuxième et troisième étages du compresseur; *5* et *7* les réfrigérants pour le refroidissement intermédiaire de l'anhydride carbonique comprimé; *9* le condenseur.

Fig. 13-15.

Le cycle de cette installation dans le diagramme *T-s* est représenté sur la fig. 13-15. Dans ce diagramme *T-s*, le domaine à deux phases « liquide-vapeur » (*c-K-d-c*) et le domaine à deux phases « solide-vapeur » (*a-b-c-d-e*) sont séparés par l'isotherme correspondant au point triple $T_{p.tr.}$ = const (la droite *b-c-d*). La ligne *a-b* correspond à l'état de saturation de la phase solide et la ligne *e-d* à la vapeur saturée sèche en équilibre avec la phase solide. Dans ce diagramme, *1-2* est la détente par laminage dans le robinet régleur (en passant par la température du point triple, la ligne *1-2* présente un point anguleux; puisque dans le domaine à deux phases $\alpha_i = dT/dp$ et la pente de la courbe de sublimation au point triple diffère de celle de la courbe d'ébullition, l'origine de ce point anguleux est évidente); *2-3* la transformation correspondant à la séparation de la vapeur saturée sèche de la phase solide; *3-4* une surchauffe peu importante de la

vapeur provoquée par le mélange de la vapeur saturée sèche avec une petite quantité de gaz complémentaire introduit dans le circuit (ce gaz est généralement admis à la pression atmosphérique et une température de l'ordre de 20 °C). Les isentropiques *4-5*, *6-7* et *8-9* correspondent à la compression respectivement dans les premier, deuxième et troisième étages du compresseur et les isobares *5-6* et *7-8* au refroidissement intermédiaire du gaz *. La ligne *9-10-1* est l'isobare suivant laquelle la chaleur est enlevée dans le condenseur (*9-10* est le refroidissement du gaz jusqu'à la température de saturation et *10-1* la ligne de condensation) **.

Les installations de ce type produisent de l'anhydride carbonique solide à la température de —78,5 °C [la chaleur d'évaporation à cette température est de 573 kJ/kg = 137 kcal/kg]. L'anhydride carbonique solide est connu sous le nom de neige carbonique. Il a reçu la plus d'applications dans l'industrie alimentaire.

La compression étagée dans les cycles des installations frigorifiques n'est pas employée seulement pour la production d'anhydride carbonique solide. Si, par exemple, on a à refroidir un milieu jusqu'à une température inférieure à —25 °C, on se heurte à des difficultés même si l'on emploie un aussi bon fluide frigorigène que l'ammoniac parce que la production de températures T_2 plus basses,pour la même valeur de la température T_1, implique une forte chute de pression dans le robinet régleur, c'est-à-dire un rapport plus élevé des pressions à l'aspiration et au refoulement du compresseur. Dans ces conditions, les rapports p_1/p_2 deviennent si grands qu'il est nécessaire de recourir à une compression étagée avec refroidissement intermédiaire par circulation d'eau. Pour des valeurs de T_2 comprises approximativement entre —25 et —55 °C on se borne généralement à deux étages de compression et pour des valeurs de —55 à —85 °C à trois étages de compression.

13-4. Cycle de l'installation frigorifique à éjection de vapeur

Le cycle de l'installation frigorifique à éjection de vapeur est réalisé, de même que celui de l'installation à compression de vapeur, au moyen d'un fluide frigorigène sous forme de vapeur humide. La différence principale entre ces deux types d'installations frigorifiques tient à ce que dans le cycle de l'installation à compression la compression de la vapeur sortant du milieu à refroidir est assurée au moyen d'un compresseur, et dans l'installation à éjection elle l'est par un éjecteur. Le principe de fonctionnement de l'éjecteur a été décrit au par. 7-9.

Par quoi est dicté l'emploi d'un éjecteur de vapeur au lieu d'un compresseur? Pour obtenir au moyen d'installations frigorifiques des températures pas trop basses (de 3 à 10 °C environ), on peut utiliser comme fluide frigorigène la vapeur d'eau. Cependant, aux températures voisines de 0 °C, le volume spécifique de la vapeur d'eau est très grand (à T = —5 °C, par exemple, v'' = 147,2 m³/kg). Un com-

---

* Le mode de compression représenté dans le diagramme *T-s* de la fig.13-15, c'est-à-dire avec échauffement jusqu'à une même température dans chaque étage du compresseur, n'est pas uniquement possible.

** Il est à remarquer que dans les installations modernes la compression se fait (avec réfrigération intermédiaire) de manière que la pression dans chaque étage soit supérieure à celle de l'étage précédent. La détente s'effectue aussi en plusieurs étages.

presseur à piston destiné à la compression d'une vapeur de si faible densité serait une machine très encombrante. Pour cette raison, on utilise dans le cycle de l'installation frigorifique réalisé au moyen de la vapeur humide un appareil plus compact, bien que de beaucoup moins perfectionné, à savoir un éjecteur de vapeur alimenté en vapeur peu coûteuse à température et pression basses.

La machine à éjecteur est l'une des plus anciennes installations frigorifiques.

La fig. 13-16 représente le schéma d'une installation à éjection de vapeur.

La vapeur d'eau produite par la détente de l'eau saturée dans le robinet régleur *1* de la pression p_1 jusqu'à la pression p_2, est envoyée à

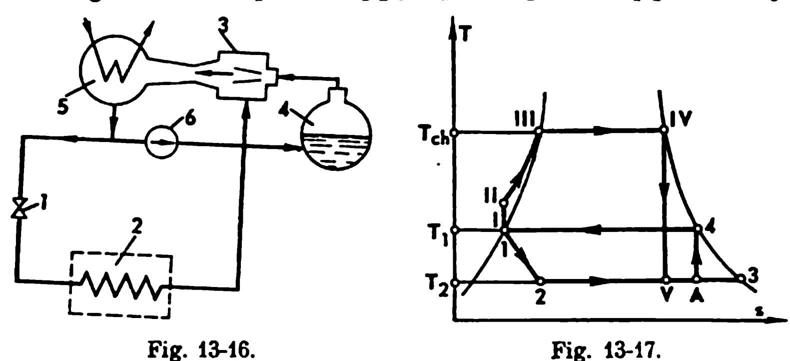


Fig. 13-16.

Fig. 13-17.

l'évaporateur * *2* se trouvant dans le milieu à refroidir. Depuis l'évaporateur, la vapeur de titre élevé, à pression p_2, est dirigée dans la chambre de mélange de l'éjecteur de vapeur *3*. En même temps, la vapeur provenant de la chaudière *4* est introduite, sous la pression p_{ch}, dans la tuyère de l'éjecteur. Le débit de la vapeur envoyée dans la chambre de mélange de l'éjecteur depuis l'évaporateur et celui de la vapeur admise dans la tuyère de l'éjecteur depuis la chaudière sont calculés de manière à obtenir à la sortie du diffuseur de l'éjecteur une vapeur à la pression p_1. La vapeur saturée sèche sortant de l'éjecteur est dirigée dans le condenseur *5* où elle se condense, en cédant sa chaleur à l'eau de refroidissement. Le flux de produits condensés sortant du condenseur à pression p_1 est divisé en deux parties : la plus grande partie de l'eau est envoyée dans le circuit de refroidissement, à l'entrée du robinet régleur *1* et la plus petite dans la pompe *6* où sa pression est portée jusqu'à p_{ch}. La pompe *6* refoule cette eau dans la chaudière. L'évaporation s'effectue grâce à la chaleur fournie dans la chaudière.

Entre l'installation à éjecteur et l'installation à compresseur il y a une grande différence qui consiste en ce que l'entraînement

* Dans l'évaporateur d'une installation frigorifique à éjection de vapeur la température peut être abaissée au-dessous de celle du point triple de l'eau (0,01 °C) si l'on utilise comme fluide frigorigène une solution aqueuse de sel.

du compresseur exige une dépense d'énergie mécanique (fournie par un moteur électrique ou autre), alors que la compression de la vapeur dans l'éjecteur s'effectue grâce à l'énergie cinétique de la vapeur produite dans la chaudière.

La fig. 13-17 représente le diagramme *T-s* du cycle d'une installation à éjection de vapeur. Dans ce diagramme, la ligne *1-2* représente, de même que dans le cycle d'une installation à compression de vapeur, la détente par laminage de l'eau saturée dans le robinet régleur et la ligne *2-3* la transformation isobare-isotherme qui a lieu dans l'évaporateur (on suppose, pour simplifier, que l'évaporateur fournit une vapeur saturée sèche).

Le même diagramme représente le cycle réalisé par la partie de la vapeur circulant à travers le circuit : « chaudière-éjecteur-condenseur-chaudière ». On ne doit pas oublier que ce schéma est conventionnel parce que les débits de vapeur dans chacun de ces deux circuits sont différents alors que dans le diagramme *T-s* les deux cycles sont rapportés à 1 kg de vapeur. Dans ce diagramme, *I-II* est la compression de l'eau dans la pompe ; *II-III-IV* la fourniture de chaleur dans la chaudière suivant l'isobare p_{ch} = const (*II-III* : l'échauffement jusqu'à l'ébullition, *III-IV* : l'évaporation) ; *IV-V* la détente de la vapeur dans la tuyère de l'éjecteur. Après sa détente jusqu'à la pression p_2 (point *V*), la vapeur sortant de la tuyère se mélange à la vapeur venant, sous la même pression, dans l'éjecteur depuis l'évaporateur (point *3*). Le mélange de la vapeur humide à l'état *V* et la vapeur saturée sèche à l'état *3* donne une vapeur de titre intermédiaire (entre *V* et *3*) représentée par le point *A*.

La ligne *A-4* correspond à l'élévation de la pression des deux flux de vapeur dans le diffuseur de l'éjecteur, qui passe de p_2 à p_1, et la ligne *4-1* à la condensation de cette vapeur dans le condenseur de l'installation.

Puisque le cycle considéré n'absorbe aucun travail fourni par l'extérieur * mais reçoit, au lieu de ce travail, la chaleur apportée dans la chaudière, son efficacité est caractérisée par le coefficient d'utilisation de la chaleur ξ défini par la relation

$$\xi = \frac{q_2}{q_{ch}}, \qquad (13\text{-}23)$$

q_2 étant la chaleur enlevée au milieu à refroidir et q_{ch} la chaleur fournie dans la chaudière.

Avec les notations de la fig. 13-17, on peut écrire cette relation sous la forme :

$$\xi = \frac{i_3 - i_2}{(i_{IV} - i_1)\, g}, \qquad (13\text{-}24)$$

où g est le rapport de la quantité de vapeur à pression p_{ch}, venant dans la tuyère de l'éjecteur depuis la chaudière, à la quantité de

* Le travail $(i_{II} - i_1)$ absorbé par la pompe alimentaire de la chaudière est négligé à cause de sa faible valeur (on suppose donc que $i_1 \approx i_{II}$).

vapeur admise dans la chambre de mélange de l'éjecteur depuis l'évaporateur.

Le coefficient d'utilisation de la chaleur ne peut pas être comparé directement au coefficient d'effet frigorifique parce que l'expression définissant ε fait intervenir le travail l_{cy} dépensé dans le cycle alors que dans l'expression de ξ figure la chaleur q_{ch} absorbée dans le cycle. Si l'on désigne par l^* la quantité de travail qui pourrait être obtenue à partir de cette chaleur dans un cycle moteur réalisé entre les sources à températures T_{ch} et T_1 et par η_{th} le rendement thermique de ce cycle, alors $q_{ch} = l^*/\eta_{th}$ et la relation (13-23) permet d'écrire:

$$\xi = \varepsilon^* \eta_{th}, \tag{13-25}$$

ε^* étant le coefficient d'effet frigorifique de l'installation considérée, défini par $\varepsilon^* = q_2/l^*$. La valeur exacte de η_{th} étant en principe inconnue parce que le mode de réalisation du cycle moteur est inconnu, il est évident que ce procédé de comparaison est tout à fait conventionnel. Pour fixer les idées, on peut admettre que le cycle moteur mentionné plus haut est un cycle de Carnot. Ce qui vient d'être dit montre qu'il n'est pas facile de proposer une méthode permettant une comparaison directe de l'efficacité des cycles de l'installation à compresseur et de celle à éjecteur.

La température T_2 dans le cycle d'une telle installation est comprise, comme il a été déjà dit, entre 3 et 10 °C (la pression des vapeurs d'eau saturées à ces températures varie respectivement de 0,7 à 1,2 kPa, c'est-à-dire de 0,007 à 0,012 kgf/cm²).

La température supérieure T_1 du cycle est maintenue généralement dans les limites de 30 à 40 °C (la pression des vapeurs saturées varie respectivement entre 4,2 et 7,4 kPa, c'est-à-dire entre 0,043 et 0,075 kgf/cm²).

La pression p_{ch} de la vapeur saturée sèche arrivant de la chaudière dans la tuyère de l'éjecteur est généralement choisie dans l'intervalle compris entre 0,3 et 1 MPa, c'est-à-dire entre 3 et 10 kgf/cm² (la température T_{ch} de la chaudière atteint 180 °C).

Au point de vue thermodynamique, le cycle réalisé dans l'installation à éjecteur est de beaucoup moins parfait que celui de l'installation à compresseur parce que le mélange des vapeurs dans l'éjecteur s'accompagne de pertes d'énergie importantes, dues au caractère principalement irréversible de ce processus. Cependant, grâce à leur simplicité (faible encombrement, absence de pièces en mouvement *) et à leur fonctionnement avec une vapeur à basses températures et pressions peu coûteuse, les installations à éjection de vapeur trouvent à être employées.

13-5. Cycle de l'installation frigorifique à absorption

Une autre variété de cycles frigorifiques utilisant la vapeur humide comme fluide frigorigène est le cycle de l'installation frigorifique à absorption. Il diffère des cycles déjà considérés de l'installation à compression mécanique et de celle à éjection par le mode de compression de la vapeur sortant de l'évaporateur.

* Excepté la pompe à eau.

L'installation considérée est basée sur l'absorption de la vapeur de liquide dans une solution. On appelle absorption la fixation d'une substance par tout le volume de la matière absorbante. On sait que la vapeur d'un corps pur ne peut être absorbée (condensée) par le même corps à l'état liquide que dans le cas où la température du liquide est inférieure à celle de sa vapeur. C'est sur ce principe que repose, par exemple, le fonctionnement des récupérateurs du type à mélange que nous avons étudiés au chap. 9.

A la différence des corps purs, les solutions possèdent la propriété remarquable d'absorber la vapeur de la solution d'une composition par la solution liquide d'une autre composition même dans le cas où la température du liquide est supérieure à celle de la vapeur. C'est cette propriété des solutions qui est utilisée dans les installations frigorifiques à absorption.

Comme l'étude détaillée des processus susceptibles de se dérouler dans les solutions sort du cadre du présent ouvrage, nous nous contenterons d'une brève analyse du phénomène d'absorption.

La température d'ébullition d'une solution binaire à pression constante dépend de la composition de cette solution. En outre, la température d'ébullition

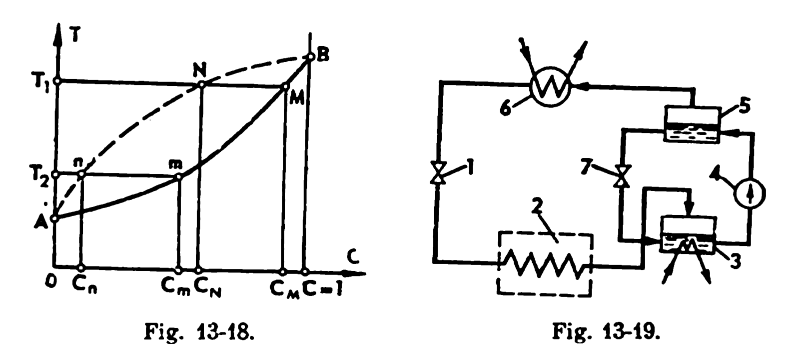


Fig. 13-18.

Fig. 13-19.

de la solution sera d'autant plus élevée que la fraction du constituant ayant la plus haute température d'ébullition sera plus grande. La variation de la température d'ébullition d'une solution binaire à pression constante en fonction de sa composition est représentée par la courbe d'ébullition en diagramme *T-C*, *C* étant la fraction massique du constituant dont la température d'ébullition est plus élevée. Un tel diagramme *T-C* est représenté sur la fig. 13-18 (la courbe d'ébullition est portée en trait continu). Un trait caractéristique des solutions est que la composition de la vapeur produite lors de l'ébullition diffère de celle de la solution liquide en équilibre avec la vapeur : cette dernière est plus riche en constituant de plus faible température d'ébullition. La courbe de la vapeur, c'est-à-dire la ligne de composition de la vapeur en équilibre avec le liquide est représentée en pointillé dans le diagramme *T-C* de la fig. 13-18. Comme on le voit sur la fig. 13-18, à la température T_1, l'équilibre s'établit entre la solution liquide de composition C_M et la vapeur de composition C_N, alors qu'à la température T_2, à la solution liquide de composition C_m correspond la vapeur de composition C_n. Si, maintenant, la vapeur de composition C_n de température T_2 est mise en contact avec la solution liquide de composition C_M de température T_1, pour laquelle la vapeur de composition C_n est une vapeur sous-refroidie, il est évident que la vapeur se condensera (sera absorbée par la solution liquide). Au cours de cette transformation la pression est la même pour le liquide et pour la vapeur. La chaleur d'évaporation dégagée par suite de l'absorption à la température T_1 est enlevée à la solution. Il en résulte une solution de composition C, telle que $C_m < C < C_N$.

La fig. 13-19 représente le schéma d'une installation frigorifique à absorption. Cette installation utilise en qualité de fluide frigorigène la vapeur humide d'ammoniac. En subissant à travers le régleur *1* une détente par laminage de la

pression p_1 jusqu'à la pression p_2, l'ammoniac liquide se refroidit de la température T_1 jusqu'à la température T_2. Ensuite, la vapeur d'ammoniac humide arrive dans l'évaporateur *2*, où son titre augmente jusqu'à la valeur de $x = 1$ grâce à la chaleur q_2 prise au milieu à refroidir. La vapeur d'ammoniac saturée sèche à la température T_2 est envoyée dans l'absorbeur *3* qui reçoit aussi une solution aqueuse d'ammoniac à la température T_1. Puisque la température d'ébullition de l'eau est, à la même pression, plus élevée que celle de l'ammoniac, le constituant bas-bouillant dans cette solution est l'ammoniac. Cette solution absorbe la vapeur d'ammoniac; la chaleur d'absorption q_{abs} qui en résulte est enlevée par une circulation d'eau de refroidissement *. La concentration de l'ammoniac dans la solution augmente au cours de l'absorption si bien qu'à la sortie de l'absorbeur on obtient une solution enrichie (à la température $T_2 < T_{II} < T_I$ et la pression p_2). La pompe *4* enlève de p_2 à p_1 la pression de cette solution enrichie, en la refoulant dans le générateur *5* de vapeur d'ammoniac où la chaleur q_{gv} fournie à la solution par une source extérieure produit l'évaporation de la solution. La vapeur ainsi obtenue est considérablement plus riche en ammoniac que la solution dont elle provient. Pratiquement, la solution dégage une vapeur d'ammoniac presque pure parce que la pression partielle de la vapeur d'eau contenue dans la phase gazeuse à ces températures est infime. Cette vapeur d'ammoniac arrive à la température T_1 et la pression p_1 dans le condenseur *6*, d'où l'ammoniac liquide à l'état de saturation est dirigé, à travers le robinet régleur *1*, de nouveau dans l'évaporateur *2*. Quant à la solution sortant du générateur de vapeur *5*, sa concentration en ammoniac diminue considérablement par suite de l'évaporation. Cette solution appauvrie se détend de p_1 jusqu'à p_2 par laminage à travers le robinet régleur *7* et se rend ensuite dans l'absorbeur *3* où elle s'enrichit, comme nous l'avons vu, grâce à la vapeur d'ammoniac absorbé. A remarquer que lors du laminage à travers le robinet régleur *7* la température de cette solution pauvre reste pratiquement inchangée**. On a donc pratiquement $T_I = T_1$.

L'analyse du schéma de cette installation montre que la fonction de son ensemble d'absorption qui comprend l'absorbeur *3* proprement dit, le générateur *5* de vapeur d'ammoniac, la pompe *4* et le robinet régleur *7* consiste en fin de compte à produire la compression de la vapeur d'ammoniac de la pression p_2 régnant à la sortie de l'évaporateur jusqu'à la pression p_1 à l'entrée du condenseur. Ce procédé de compression de la vapeur d'ammoniac présente l'avantage de réduire le travail absorbé dans le cycle: en effet, si une installation ordinaire à compression mécanique dépense un travail considérable pour la compression de la vapeur, dans l'installation à absorption la pression du liquide (solution aqueuse d'ammoniac) est élevée par une pompe dont l'entraînement n'absorbe qu'un travail négligeable par rapport à celui dépensé dans le compresseur, et la pompe elle-même est plus compacte et plus simple de construction. Bien entendu, le gain en travail dépensé pour l'entraînement du compresseur est compensé par la chaleur fournie dans le générateur *5* de vapeur d'ammoniac; cette chaleur est évacuée dans l'absorbeur *3* par circulation de l'eau de refroidissement, de sorte que $q_{abs} = q_{gv}$ (si l'on néglige le travail absorbé par la pompe).

Le coefficient d'utilisation de la chaleur dans l'installation frigorifique à absorption est défini par la relation:

$$\xi = \frac{q_2}{q_{gv}}, \qquad (13\text{-}26)$$

---

* Au fur et à mesure que l'ammoniac se dissout dans l'eau, sa solubilité diminue parce que la température de la solution augmente. Pour cette raison, l'absorption cesserait bien vite si la chaleur de dissolution n'était pas évacuée.

** Puisque, par ses propriétés, une solution aqueuse ammoniacale pauvre est voisine de l'eau pure et sa température dans les installations frigorifiques est nécessairement inférieure à 248 °C, c'est-à-dire à une température au-dessous de laquelle l'effet Joule-Thomson prend une valeur négative pour l'eau liquide, le laminage de la solution s'accompagne d'une certaine élévation de température, qui cependant est négligeable (pour l'eau $\alpha_i = -0{,}2 \cdot 10^{-5}$ m²·K/kg à $T = 20$ °C).

q_2 étant la chaleur prise au milieu à refroidir et q_{gv} la châleur fournie dans le générateur de vapeur d'ammoniac.

Autrefois les installations frigorifiques à absorption étaient assez largement employées, cependant avec le développement et le perfectionnement des compresseurs, elles ont été remplacées par les installations frigorifiques à compression mécanique. Cependant, le refroidissement par absorption est encore employé dans certains cas (y compris dans certaines installations ménagères). L'emploi des machines frigorifiques à absorption n'a un intérêt pratique que lorsqu'on peut utiliser, pour l'évaporation de l'ammoniac dans le générateur de vapeur, des vapeurs de chauffage à bon marché (vapeurs d'échappement ou d'autres agents transmetteurs de chaleur).

13-6. Cycle de l'installation frigorifique thermo-électrique

La méthode de refroidissement thermo-électrique est basée sur l'utilisation de l'effet Peltier (cf. par. 12-1). Rappelons brièvement en quoi consiste cet effet : si l'on fait passer un courant électrique, produit par une source extérieure, à travers un circuit thermo-électrique, l'une des soudures de ce circuit absorbe et l'autre dégage de la chaleur. Nous avons vu au par. 12-1 que la quantité de chaleur Q absorbée ou dégagée par la soudure était proportionnelle à l'intensité du courant traversant le circuit

$$Q = aTI.$$

Si nous désignons par T_1 la température du milieu contenant la soudure qui dégage de la chaleur et par T_2 la température du milieu renfermant la soudure qui absorbe de la chaleur, les expressions donnant la quantité de chaleur (Q_1) dégagée, et la quantité de chaleur (Q_2) absorbée s'écrivent sous la forme :

$$Q_1 = aT_1I \tag{13-27}$$

et

$$Q_2 = aT_2I. \tag{13-28}$$

Il en résulte que pour $T_1 > T_2$ on a $Q_1 > Q_2$, c'est-à-dire que la quantité de chaleur dégagée dans la soudure chaude est supérieure à celle absorbée dans la soudure froide.

Il est évident que la différence

$$Q_1 - Q_2 = aI\,(T_1 - T_2) \tag{13-29}$$

est égale à la dépense de l'énergie électrique fournie par une source extérieure. Cette énergie est dépensée pour faire circuler le courant électrique contre la différence de potentiel électrique qui prend naissance dans ce circuit en vertu de l'effet Seebeck lorsque les températures T_1 et T_2 sont différentes. En effet, d'après l'équation (12-2), la différence de potentiel agissant dans le circuit

$$\Delta E = a\,(T_1 - T_2)$$

et, par conséquent, le travail développé par le courant électrique dans ce circuit est égal, comme on le sait, au produit de l'intensité du courant par la différence de potentiel, soit

$$L = \alpha I (T_1 - T_2),$$

ce qui coïncide avec (13-29).

Si l'on place la soudure absorbant la chaleur (la température de la soudure est T_2) dans le milieu à refroidir et la soudure dégageant la chaleur dans un milieu à température T_1 plus élevée, on réalise ainsi une installation frigorifique thermo-électrique (fig. 13-20).

Le cycle de l'installation frigorifique thermo-électrique est le même que celui du générateur thermo-électrique étudié au chap. 12 mais réalisé dans le sens inverse.

Si le passage du courant dans le circuit thermo-électrique n'était pas accompagné de pertes irréversibles, le coefficient d'effet frigorifique d'une telle installation serait, en vertu de la relation (13-2a), égal à

$$\varepsilon = \frac{\alpha T_2 I}{\alpha I (T_1 - T_2)} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}. \quad (13\text{-}30)$$

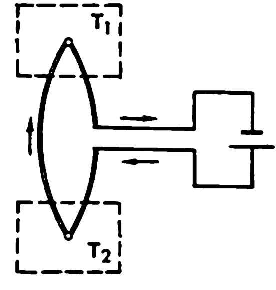


Fig. 13-20.

Cette expression coïncide avec celle donnant le coefficient d'effet frigorifique d'un cycle de Carnot réversible frigorifique. Et il n'y a là rien d'étonnant: en effet, l'enlèvement de la chaleur au milieu que l'on veut refroidir se produit à température constante T_2 et le transfert de chaleur à la source chaude se fait aussi à température constante T_1, de plus, nous avons supposé que toutes les transformations étaient réversibles.

En réalité, le fonctionnement d'une installation frigorifique thermo-électrique comporte toujours deux sortes de pertes irréversibles: premièrement, la propagation du courant électrique le long du conducteur provoque des pertes inévitables par effet Joule et deuxièmement, les conducteurs composant le circuit sont parcourus par un flux de chaleur qui passe par conduction de la soudure chaude à la soudure froide.

La valeur des pertes par effet Joule est déterminée par la relation (12-21)

$$Q_J = I^2 r,$$

où r est la résistance des thermo-électrodes. La valeur de r est donnée à son tour par la relation (12-22)

$$r = \left(\frac{\rho_I}{\sigma_I} + \frac{\rho_{II}}{\sigma_{II}}\right) l.$$

La quantité de chaleur Q passant par conduction de la soudure chaude à la soudure froide le long des conducteurs est fournie par l'équation (12-18):

$$Q_\lambda = \frac{\lambda_I\sigma_I + \lambda_{II}\sigma_{II}}{l}(T_1 - T_2)$$

ou, ce qui revient au même [voir (12-20)], par la relation

$$Q_\lambda = \Lambda(T_1 - T_2).$$

Nous avons dit au par. 12-1 qu'on pouvait avec une précision suffisante considérer que la moitié de la chaleur dégagée par effet Joule se dissipait dans la soudure froide et la moitié dans la soudure chaude.

Donc la quantité de chaleur Q_2 enlevée par la soudure froide au milieu à refroidir est inférieure à la quantité donnée par l'équation (13-23), la différence étant égale à la somme de la chaleur par effet Joule (la moitié de toute la chaleur perdue par effet Joule) et de la chaleur perdue par conduction

$$Q_2 = \alpha T_2 I - \frac{1}{2} Q_J - Q_\lambda. \tag{13-31}$$

Le travail du cycle $L_{cy} = Q_1 - Q_2$ qui, dans le cas d'un fonctionnement sans pertes irréversibles, est déterminé par la relation (13-29), doit comprendre aussi un terme tenant compte du travail dépensé pour vaincre la résistance électrique du circuit (pertes par effet Joule):

$$L_{cy} = \alpha I (T_1 - T_2) + Q_J. \tag{13-32}$$

Donc, en vertu de l'équation (13-30), l'expression donnant le coefficient d'effet frigorifique du cycle réel d'une installation thermoélectrique frigorifique peut s'écrire sous la forme:

$$\varepsilon = \frac{\alpha T_2 I - \frac{1}{2} Q_J - Q_\lambda}{\alpha I (T_1 - T_2) + Q_J}. \tag{13-33}$$

La comparaison de cette expression avec l'équation (13-30) montre, comme il fallait s'y attendre, que les pertes irréversibles provoquent une diminution du coefficient d'effet frigorifique.

De plus, il est évident que l'effet frigorifique est d'autant plus élevé que la valeur de α est plus grande, la résistivité des conducteurs du circuit thermo-électrique d'autant plus faible (c'est-à-dire que Q_J est plus petit) que le coefficient de conductibilité thermique de ces conducteurs est plus petit (c'est-à-dire que Q_λ est plus petit). Autrement dit, le coefficient d'effet frigorifique est d'autant plus élevé que le coefficient z caractérisant les propriétés des matériaux dont sont faites les thermo-électrodes (ce coefficient a été introduit au chapitre précédent lors de l'étude des générateurs thermo-électriques) est plus grand.

Prouvons-le plus en détail. De l'équation (13-33) il résulte que la valeur du coefficient d'effet frigorifique d'une installation frigorifique thermo-électrique dépend de l'intensité du courant I et donc de la tension ΔE appliquée entre les thermo-électrodes. En remplaçant dans l'équation (13-33) l'intensité du courant I par sa valeur tirée de l'équation de la loi d'Ohm

$$I=\frac{\Delta E}{r},$$

où r est la résistance des thermo-électrodes, et en y portant la valeur de Q_λ donnée par l'équation (12-20) et celle de Q_J tirée de l'équation (12-21), on obtient :

$$\varepsilon=\frac{\alpha T_2-\frac{1}{2}\Delta E-\frac{r}{\Delta E}\Lambda(T_1-T_2)}{\alpha(T_1-T_2)+\Delta E}. \qquad (13\text{-}34)$$

La valeur de ΔE pour laquelle le coefficient d'effet frigorifique atteint son maximum pour T_1, T_2, α, Λ et r donnés (désignons cette valeur par ΔE^*) peut être obtenue en différentiant l'équation (13-34) par rapport à ΔE et en annulant le résultat obtenu, on a alors

$$\Delta E^*=\frac{T_1-T_2}{T_1+T_2}\frac{2\alpha}{z}\left(1+\sqrt{z\frac{T_1+T_2}{2}+1}\right); \qquad (13\text{-}35)$$

de même que dans le par. 12-1, nous avons utilisé ici la relation (12-30)

$$z=\frac{\alpha^2}{\Lambda r},$$

qui caractérise les thermo-électrodes employées. En tenant compte de la notation introduite au par. 12-1

$$\nu^*=\sqrt{z\frac{T_1+T_2}{2}+1},$$

on obtient

$$\Delta E^*=\frac{\alpha(T_1-T_2)}{\nu^*-1}.$$

En portant ΔE^* dans l'équation (13-34), on obtient l'expression de la valeur maximale de ε pour T_1, T_2, α, Λ et r donnés:

$$\varepsilon=\frac{T_2}{T_1-T_2}\frac{\nu^*-\frac{T_1}{T_2}}{\nu^*+1}. \qquad (13\text{-}36)$$

Le premier facteur du second membre de cette équation représente le coefficient d'effet frigorifique d'un cycle de Carnot frigorifique réversible alors que le second tient compte de la diminution de ce coefficient d'effet frigorifique par suite des transformations irréversibles (les pertes par effet Joule et les pertes par conduction).

De l'équation (13-36) il résulte que ε est d'autant plus proche de la quantité $T_2/(T_1-T_2)$ que ν^* est plus grand devant T_1/T_2. A son tour, comme le montre l'équation (12-34), ν^* est d'autant plus grand que z est plus grand. On voit donc que la valeur réelle de ε est d'autant plus élevée que z est plus grand.

Nous avons déjà dit au chap. 12 que les plus grandes valeurs de z caractérisaient les thermo-éléments à semiconducteurs. L'emploi de thermo-éléments à semiconducteurs permet d'obtenir des valeurs de ε supérieures de un ou même de deux ordres de grandeur aux rendements réalisés avec des thermo-éléments métalliques.

L'ordre de grandeur de ε du cycle d'une installation frigorifique thermo-électrique à semiconducteurs peut être apprécié sur l'exemple suivant. Soit une installation frigorifique à semiconducteurs dont le circuit thermo-électrique est réalisé en matériaux ayant les caractéristiques suivantes: $\alpha = 3 \cdot 10^{-4}$ V/K ; $\rho_I \approx \rho_{II} \approx 10^{-5}\,\Omega \cdot$m ; $\lambda_1 \approx \lambda_2 \approx 1$ W/(m·K). Supposons que la longueur des électrodes $l = 0{,}01$ m et la densité de courant traversant les électrodes $j = 2 \cdot 10^5$ A/m² (0,2 A/mm²). La température du milieu à refroidir $T_2 = -5$ °C et la température du milieu ambiant $T_1 = 20$ °C.

Cherchons le coefficient d'effet frigorifique de cette installation. Les calculs seront rapportés à une aire de 1 mm² (c'est-à-dire $\sigma = 10^{-6}$ m²) de la section transversale de chaque électrode.

D'après les équations (12-19) et (12-20) on a

$$Q_J = 2j^2\rho l\sigma = 2 \cdot (2 \cdot 10^5)^2 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}01 \cdot 10^{-6} = 0{,}0080 \text{ W} \quad (6{,}88 \text{ cal/h}),$$

et, d'après l'équation (12-16)

$$Q_\lambda = \frac{2\lambda\sigma}{l}(T_1 - T_2) = \frac{2 \cdot 1 \cdot 10^{-6}}{0{,}01} \cdot 25 = 0{,}0050 \text{ W} \ (4{,}30 \text{ cal/h}).$$

Par ailleurs

$$\alpha T_2 I = 3 \cdot 10^{-4}(273{,}15 - 5) \cdot 2 \cdot 10^5 \cdot 10^{-6} = 0{,}0161 \text{W} (13{,}82 \text{cal/h})$$

et

$$\alpha (T_1 - T_2) I = 3 \cdot 10^{-4} \cdot 25 \cdot 2 \cdot 10^5 \cdot 10^{-6} = 0{,}0015 \text{W} (1{,}29 \text{cal/h}).$$

Compte tenu de ces valeurs, et de (13-31) et (13-32) il vient

$$Q_2 = 0{,}0161 - \frac{1}{2} \cdot 0{,}0080 - 0{,}0050 = 0{,}0071 \text{ W}$$

et

$$L_{cy} = 0{,}0015 + 0{,}0080 = 0{,}0095 \text{W},$$

de sorte qu'on a finalement

$$\varepsilon = \frac{0{,}0071}{0{,}0095} = 0{,}75.$$

La valeur de ε pour un cycle de Carnot frigorifique réalisé dans le même intervalle de température est égale, d'après (13-30), à

$$\varepsilon = \frac{273{,}15 - 5}{25} = 10{,}7.$$

c'est-à-dire plus de 14 fois supérieure à celle du rendement de l'installation frigorifique réelle.

On voit d'après cet exemple qu'au point de vue thermodynamique les installations frigorifiques thermo-électriques sont loin d'être parfaites. Pourtant, grâce à la simplicité de leur construction et à la bonne sécurité de leur fonctionnement, elles trouvent un emploi de plus en plus large dans de petites installations frigorifiques (et notamment dans les installations domestiques).

13-7. Principe de fonctionnement de la pompe à chaleur

Dans toute installation frigorifique la chaleur est prise au milieu à refroidir pour être transmise à un milieu ayant une température plus élevée. La réalisation d'un cycle frigorifique a donc pour résultat non seulement le refroidissement du milieu cédant la chaleur mais aussi l'échauffement du milieu récepteur de chaleur.

Ceci a suggéré à Kelvin, en 1852, l'idée d'utiliser le cycle frigorifique pour le chauffage des locaux, c'est-à-dire de réaliser une machine dite pompe à chaleur.

On appelle *pompe à chaleur* une installation frigorifique qui est généralement employée pour transporter de la chaleur sur le corps à chauffer. Les installations de ce genre ont reçu le nom de pompes à chaleur parce qu'elles « pompent » la chaleur et la font passer d'une source froide sur une source chaude; la quantité de chaleur q_1 transmise à la source chaude est égale à la somme de la chaleur q_2 enlevée à la source froide et de l'équivalent thermique du travail l_{cy} dépensé pour la réalisation de ce cycle frigorifique. Au fond, toute installation frigorifique est une pompe de chaleur, mais dans la pratique on ne réserve généralement ce nom qu'aux appareils destinés surtout à la réalisation d'un cycle calorifique.

L'efficacité de fonctionnement d'une pompe à chaleur est exprimée par le *coefficient d'effet calorifique* qui est égal au rapport de la quantité de chaleur q_1 fournie à la source chaude à la quantité de travail l_{cy} dépensé dans le cycle:

$$\varepsilon_{cal} = \frac{q_1}{l_{cy}}. \tag{13-37}$$

Il n'est pas difficile d'établir la relation qui lie le coefficient d'effet calorifique ε_{cal} au coefficient d'effet frigorifique ε de la même installation; puisque [voir (13-1)]

$$q_1 = q_2 + l_{cy},$$

on déduit de la relation (13-37), compte tenu de (13-2):

$$\varepsilon_{cal} = \varepsilon + 1. \tag{13-38}$$

Cette relation montre que les deux coefficients varient dans le même sens: plus l'effet frigorifique d'une installation est grand et plus son effet calorifique est élevé.

La réalisation d'un cycle frigorifique ou calorifique quelconque (comportant l'emploi d'une pompe à chaleur) exige la dépense d'un travail l_{cy} * fourni par une source extérieure. Ce travail est dépensé pour l'entraînement du compresseur ou d'un autre appareil assurant la compression du fluide frigorifique ou calorifique. Bien entendu, tout ce travail peut être converti en chaleur (par exemple, dans un réchauffeur électrique) qui pourra être utilisée pour le chauffage

---

* Dans les cycles de l'installation à éjection et de l'installation à absorption, l'apport de travail est remplacé par un apport de chaleur.

des locaux. L'avantage de la pompe à chaleur sur n'importe quel autre appareil de chauffage est qu'elle fournit toujours, pour une même dépense d'énergie (l_{cy}), une plus grande quantité de chaleur ($l_{cy} + q_2$) au local à chauffer (ainsi, par exemple, dans le chauffage électrique la quantité de chaleur fournie au milieu à chauffer n'est égale qu'à l_{cy}). Il n'y a rien d'étonnant puisqu'à la différence d'un réchauffeur électrique qui ne fait que de convertir le travail en chaleur, la pompe à chaleur, tout en absorbant la même quantité de travail, transforme de la chaleur de faible potentiel de température en une chaleur de potentiel de température plus élevé (assure un « pompage » de chaleur).

Puisque pour la pompe à chaleur $q_1 > l_{cy}$, comme il découle de l'équation (13-38), on a toujours $\varepsilon_{cal} > 1$.

D'une façon générale, le coefficient d'effet calorifique des cycles réversibles réalisés à l'aide des pompes à chaleur s'exprime par un nombre considérablement supérieur à l'unité. Ainsi, dans le cas d'une pompe à chaleur fonctionnant suivant un cycle de Carnot inverse entre la température $T_2 = 0$ °C du milieu à refroidir et $T_1 = 25$ °C du local à chauffer, le coefficient d'effet calorifique défini par la relation (13-38) compte tenu de (13-8) :

$$\varepsilon_{cal} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} + 1 = \frac{T_1}{T_1 - T_2},$$

sera égal à

$$\varepsilon_{cal} = \frac{25 + 273,15}{25} = 11,9,$$

ce qui signifie que le local à chauffer reçoit une quantité de chaleur 11,9 fois supérieure à l'équivalent thermique du travail dépensé au cours du cycle.

Les coefficients d'effet calorifique réalisés avec des pompes à chaleur fonctionnant suivant des cycles moins parfaits que celui de Carnot sont plus faibles.

Dans les installations réelles, ε_{cal} diminue en raison des pertes inévitables consécutives à l'irréversibilité des transformations subies par les divers organes de l'installation. Le coefficient d'effet calorifique des pompes à chaleur réelles peut atteindre la valeur de 3, 4 et plus.

C'est en 1930 que la pompe à chaleur a été utilisée pour la première fois pour le chauffage de locaux. C'était une installation à ammoniac. Depuis, elles n'ont fait que proliférer et il y a tout lieu d'espérer qu'à l'avenir elles trouveront des applications pratiques sur une échelle encore plus grande.

Les pompes à chaleur peuvent utiliser les mêmes cycles que les installations frigorifiques à air et à compression et les installations thermo-électriques.

Il est à remarquer que les installations frigorifiques peuvent être utilisées pour la production simultanée du froid et de la chaleur. C'est ainsi que dès 1943 a été construite une installation frigorifique

à ammoniac pour une patinoire artificielle; l'eau de circulation refroidissant le compresseur de cette installation se réchauffait au point d'alimenter le réseau de chauffage urbain. Il est clair que le couplage de telles installations est riche de promesses.

13-8. Méthodes de liquéfaction des gaz

En laboratoire comme dans l'industrie on a bien souvent besoin de maintenir, pendant un bref intervalle de temps, un volume à une température basse. Rien ne justifierait la construction, dans chacun de ces cas, d'une installation frigorifique spéciale. La meilleure solution est d'utiliser dans ces cas les gaz liquéfiés *.

Le tableau 13-2 ci-dessous indique les températures d'ébullition à la pression atmosphérique de certains gaz liquéfiés.

Si l'on réussit, par un procédé quelconque, à liquéfier un gaz, l'azote par exemple, et que l'on verse de cet azote liquide dans un milieu à refroidir, la température de celui-ci sera maintenue à un niveau constant et égal à la température de saturation de l'azote à la pression atmosphérique qui vaut 77,4 K, parce que le processus d'évaporation de tout liquide à pression constante se produit à une température constante. En versant périodiquement un débit d'azote liquide égal à celui de l'azote évaporé, on peut maintenir le volume refroidi à une température basse.

Tableau 13-2

Température d'ébullition de quelques liquides à la pression atmosphérique

Substance	T_s, K	Substance	T_s, K
Oxygène	90,2	Néon	27,3
Air *	~ 80	Hydrogène	20,4
Azote	77,4	Hélium	4,2

* Puisque l'air est un mélange de plusieurs gaz, la température d'ébullition de l'air liquide varie légèrement (augmente) au cours de l'ébullition à mesure que la fraction du constituant bas-bouillant (azote) diminue dans la phase liquide.

Pour conserver longtemps les gaz liquéfiés on utilise les vases de Dewar qui sont des récipients de verre ou de métal à doubles parois entre lesquelles on a fait le vide.

Si la pression qui règne dans le volume où se produit l'évaporation du gaz liquéfié est réduite par rapport à la pression atmosphérique, la température du liquide en cours d'évaporation diminuera et la température du volume à refroidir deviendra un peu plus basse.

* Les gaz liquéfiés trouvent aussi des applications dans les installations énergétiques, les transports, l'industrie alimentaire, les processus de rectification, etc.

Dans la pratique, pour réduire la pression du gaz en équilibre avec son liquide on a recours à une extraction continue de ce gaz du volume refroidi à l'aide des pompes à vide primaires; dans ce procédé, le volume refroidi doit être isolé de l'atmosphère ambiante. En réglant le débit du gaz pompé, on peut faire varier la pression qui règne dans e volume à refroidir et par conséquent la température du liquide qui s'évapore.

Un examen du tableau 13-2 montre que c'est l'hélium qui possède la plus basse température d'ébullition (4,2 K) à la pression atmosphérique. Le pompage de l'hélium liquide contenu dans le volume à refroidir permet de maintenir sa température au niveau de 0,71 K [la pression de saturation est dans ce cas de 0,48 kPa ($3{,}6 \cdot 10^{-3}$ mm de mercure)].

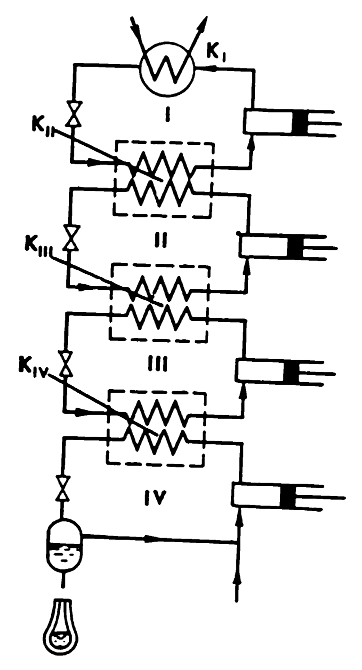


Fig. 13-21.

Les gaz liquéfiés ne sont pas utilisés seulement comme fluides frigorigènes, ils trouvent d'autres applications.

Il existe trois méthodes principales permettant la liquéfaction des gaz : le procédé Pictet, le procédé Linde et le procédé Claude.

Le premier et le plus ancien est le procédé des étages de liquéfaction portant le nom du physicien suisse R. Pictet qui l'a proposé dès 1887. Le procédé Pictet utilise une combinaison (une cascade) de plusieurs cycles frigorifiques à compression de vapeur. La fig. 13-21 représente le schéma fonctionnel d'une installation fonctionnant d'après le procédé de Pictet.

Dans le cycle supérieur *I* de l'installation, la condensation du fluide frigorigène se produit dans le condenseur K_I grâce au refroidissement par l'eau de circulation. Le deuxième cycle *II* utilise un autre fluide frigorigène ayant une température d'ébullition plus basse (à la même pression) que celle du fluide évoluant dans le premier cycle. Dans ces conditions la condensation dû fluide frigorigène du deuxième cycle est obtenue dans le condenseur (K_{II}) grâce à son refrodissement par le fluide frigorigène en cours d'évaporation du premier cycle, circulant à travers ce condenseur (le fluide frigorigène du premier cycle remplit dans le deuxième cycle le même rôle que celui joué par l'eau de refroidissement dans le premier cycle *).

* A cette différence près que l'eau ne s'évapore pas, mais s'échauffe légèrement.

Dans cette disposition, la température supérieure T_1^{II} du deuxième cycle sera voisine de la température inférieure T_2^{I} du premier cycle (tout en la dépassant légèrement) et, par conséquent la température inférieure T_2^{II} du deuxième cycle aura dans ce cas une valeur nettement plus faible que lorsque le condenseur est refroidi par circulation d'eau.

L'étage suivant *III* utilise un fluide frigorigène dont la température d'ébullition est encore plus basse que dans le deuxième étage. Dans le condenseur K_{III} de cet étage, la condensation du fluide est obtenue grâce à son refroidissement par le fluide du deuxième cycle qui s'évapore, et de ce fait $T_2^{II} \approx T_1^{III}$.

Dans le dernier étage *IV*, le cycle est décrit par le gaz à liquéfier. Ce gaz est refroidi au préalable dans le condenseur K_{IV} jusqu'à la température T_1^{IV} voisine de T_2^{III}.

Ensuite, en passant à travers le robinet régleur ce gaz subit une détente jusqu'à l'état correspondant au mélange à deux phases. Le constituant liquide de ce mélange est séparé et extrait du circuit, alors que la partie non liquéfiée du gaz est renvoyée dans le compresseur pour répéter le cycle. Pour maintenir le fluide au même niveau, on introduit continuellement dans le circuit une quantité de gaz frais égale à celle du gaz liquéfié extrait.

On remarquera que par son schéma le cycle des étages de liquéfaction ressemble dans une certaine mesure au cycle moteur à deux fluides considéré au par. 11-6 (à cette différence près que le cycle moteur à deux fluides est constitué de cycles directs alors que le cycle des étages de liquéfaction est composé de cycles inverses).

Dans le liquéfacteur de Pictet le nombre d'étages peut être différent suivant la nature du gaz à liquéfier. C'est ainsi, par exemple, pour la liquéfaction de l'air on peut en principe utiliser une installation à quatre étages réalisée suivant un schéma analogue à celui de la fig. 13-21. Dans le premier étage on utilise l'ammoniac, dans le deuxième l'éthylène, dans le troisième l'oxygène et dans le quatrième le gaz liquéfié, c'est-à-dire l'air. Une telle installation à quatre étages peut être également employée pour la liquéfaction de l'azote. En principe on peut liquéfier le néon ou l'hydrogène dans une installation à cinq étages et l'hélium dans une installation à six étages.

En utilisant le procédé Pictet, on a pu liquéfier en 1877 l'oxygène, l'azote et l'oxyde de carbone.

Le schéma du liquéfacteur de Pictet est bien compliqué. Cette installation, utilisant de nombreux circuits fermés, comporte plusieurs compresseurs, condenseurs, robinets régleurs et autres appareils, ce qui rend bien difficile son exploitation.

Le liquéfacteur de Linde est moins encombrant et plus facile à exploiter.

Dans le *procédé Linde*, qui a été proposé et réalisé pour la première fois en 1895, la liquéfaction est obtenue grâce au refroidissement du gaz au cours de son laminage adiabatique avec un refroidis-

sement préalable de ce gaz avant cette opération. Le schéma fonctionnel du liquéfacteur de Linde est représenté par la fig. 13-22.

Au début de l'opération, le gaz à liquéfier est aspiré par le compresseur *1* où il est comprimé jusqu'à la pression p_1. Ensuite, il est refroidi par un fluide frigorigène auxiliaire dans l'échangeur-réfrigérant *2* et est dirigé dans le robinet régleur *3*. En passant à travers ce robinet régleur, le gaz subit une détente par laminage jusqu'à la pression p_2 si bien que sa température s'abaisse (bien entendu, à condition que l'état du gaz se trouve au-dessous de la courbe d'inversion). Cependant, cette température est encore trop grande par rapport à la température d'ébullition sous la pression p_2 qui est généralement celle de l'atmosphère. Ce gaz est envoyé dans l'échangeur thermique *4* où il refroidit à contre-courant la tuyauterie (amenant le gaz vers le robinet régleur) et ensuite dans le compresseur. Par suite de cet échange de chaleur récupérée dans l'échangeur thermique, la température du gaz arrivant dans le robinet régleur subit un abaissement; donc la température du gaz diminue aussi en aval du robinet régleur. A son tour, dans l'échangeur, ce gaz refroidit davantage les portions de gaz arrivant dans le robinet régleur. La température du gaz en aval du robinet régleur devient encore plus basse et ainsi de suite. Cet abaissement de température se poursuit jusqu'à ce que la température du gaz sortant du robinet régleur devienne égale à sa valeur de saturation à la pression p_2. Après cela la température ne diminue pas et la condensation du gaz se produit à température constante. Dans ces conditions on obtient un mélange à deux phases à la sortie du robinet régleur. La phase liquide est séparée et extraite du liquéfacteur alors que le gaz restant est renvoyé au compresseur en passant par l'échangeur thermique.

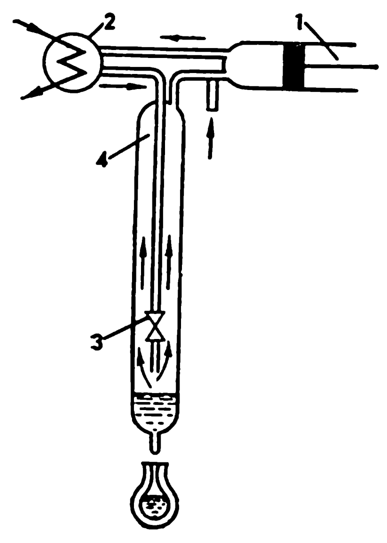


Fig. 13-22.

L'emploi de l'échangeur-réfrigérant *2* est indispensable si la température d'inversion du gaz à liquéfier est inférieure à la température ordinaire: on sait que dans ce cas le laminage du gaz provoque une élévation et non un abaissement de température. Aussi dans le procédé Linde a-t-on recours à un refroidissement préliminaire par l'ammoniac liquide lorsqu'on veut liquéfier l'oxygène, par l'azote liquide pour la liquéfaction de l'hydrogène ($T_{inv} \approx 183$ K) et par l'hydrogène liquide pour l'hélium ($T_{inv} \approx 38$ K).

Le savant anglais J. Dewar a réussi pour la première fois en 1898

à liquéfier de l'hydrogène en utilisant le procédé Linde avec refroidissement préalable. Le procédé Linde a été également utilisé pour la liquéfaction de l'hélium qui possède la plus basse température d'ébullition (4,2 K). L'hélium liquide a été obtenu pour la première fois en 1908 par le physicien néerlandais H. Kamerlingh Onnes.

Les installations de liquéfaction fonctionnant suivant le procédé Claude utilisent, en plus de la détente essentiellement irréversible du gaz par un laminage adiabatique, une détente adiabatique avec travail extérieur produit dans le détendeur.

Nous avons vu au par. 7-6 que la détente adiabatique avec production de travail extérieur assurait à un gaz ou à un liquide un refroidissement plus efficace que celui obtenu par laminage adiabatique. En vertu de l'équation (7-140)

$$\alpha_s > \alpha_i$$

on a

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s > \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_i.$$

Il en résulte que pour les mêmes valeurs de p_1 et p_2 et la même température initiale T_1 du gaz, sa température T_2 après la détente vérifie l'inégalité

$$T_2^{(s)} < T_2^{(i)}, \tag{13-39}$$

les indices (i) et (s) se rapportant respectivement au laminage adiabatique et à la détente adiabatique avec travail extérieur.

Nous avons déjà signalé que le gaz se refroidissait moins par laminage adiabatique que par détente adiabatique avec travail extérieur en raison des pertes accompagnant nécessairement le laminage qui est une transformation irréversible.

La fig. 13-23 représente le schéma fonctionnel d'une installation de liquéfaction fonctionnant d'après le procédé Claude (l'installation de ce type s'appelle généralement liquéfacteur de Claude ou liquéfacteur à détendeur). Celui-ci diffère du liquéfacteur de Linde par le fait que le robinet régleur y est remplacé par un détendeur *2*. Dans le liquéfacteur de Claude, comme dans celui de Linde, on a recours à un refroidissement préalable du gaz comprimé dans le compresseur *1*, en utilisant à cet effet le récupérateur-échangeur à contre-courant *3*. Quant à l'échangeur-réfrigérant, son emploi dans le liquéfacteur à détendeur n'est pas obligatoire : puisque la détente du gaz dans le détendeur s'accompagne toujours d'un abaissement de température, on peut produire la liquéfaction du gaz sans lui faire subir un refroidissement préalable par un fluide frigorigène auxiliaire.

Si l'on a recours à un tel refroidissement préalable dans les liquéfacteurs de Claude, c'est seulement dans le but de réduire la durée de la période d'établissement du régime permanent. Remarquons qu'actuellement les liquéfacteurs de Claude pour l'hélium par exem-

ple sont fabriqués en deux versions: sans et avec fluide auxiliaire (azote liquide).

Dans les liquéfacteurs de Claude on utilise généralement la détente aussi bien par laminage qu'avec travail extérieur dans un détendeur. Dans ce cas (fig. 13-24) le courant de gaz sortant du compresseur *1* est divisé en deux parties: une partie est détendue dans le détendeur *2* et arrive à l'échangeur *4* où elle refroidit la deuxième partie du gaz se dirigeant vers le robinet régleur *3*. Le gaz liquéfié

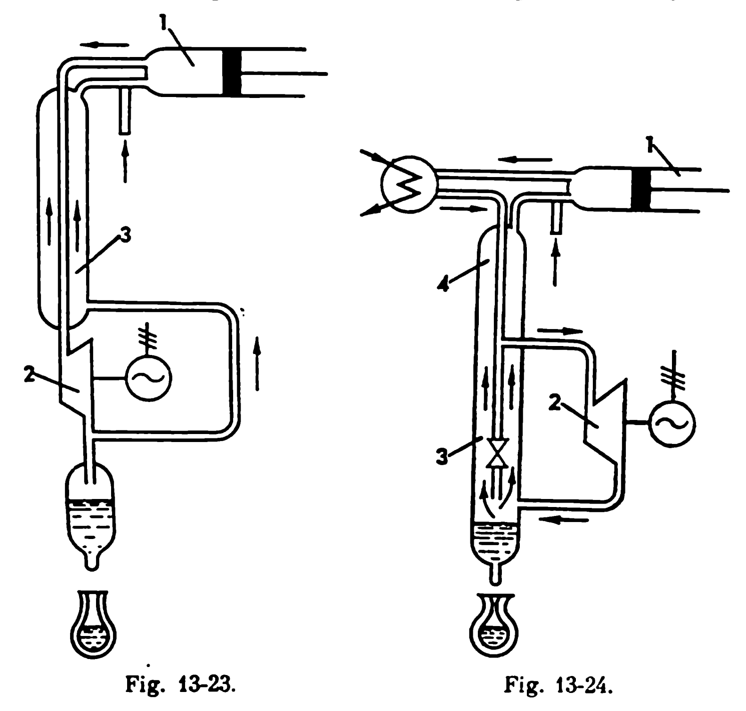


Fig. 13-23.

Fig. 13-24.

proprement dit est obtenu en séparant le constituant liquide du mélange à deux phases sortant du robinet régleur.

On conçoit bien qu'au point de vue thermodynamique le liquéfacteur de Claude, c'est-à-dire le liquéfacteur à détente avec travail extérieur est plus efficace que le liquéfacteur de Linde et n'exige qu'un seul fluide, bien que l'emploi d'un détendeur complique l'installation et augmente son encombrement.

L'efficacité de fonctionnement des liquéfacteurs à détente avec travail extérieur dépend du rendement interne relatif du détendeur proprement dit. Le rendement des détendeurs à piston modernes est de l'ordre de 0,8 à 0,85 comme d'ailleurs celui des détendeurs à turbine. Les détendeurs à turbine mixte à action et réaction mis au point par le physicien soviétique P. Kapitza dans les années 30 servent de base aux grosses installations de liquéfaction.

CHAPITRE 14

AIR HUMIDE

14-1. Notions fondamentales

On a affaire à l'air humide qui est un mélange d'air sec * et de vapeur d'eau dans de nombreux problèmes techniques et avant tout dans les processus de séchage. Ainsi dans les centrales thermiques situées à une grande distance des sources d'alimentation en eau on organise bien souvent un circuit fermé pour le refroidissement de l'eau de circulation dont les calculs exigent que l'on connaisse les propriétés de l'air humide.

L'air humide est un cas particulier de mélange gazeux.

Pourquoi ce cas particulier fait-il l'objet d'une étude spéciale? Pourquoi ne peut-on pas appliquer à l'air humide les lois communes à tous les mélanges gazeux?

La réponse à ces questions est la suivante.

L'air humide offre un intérêt pratique lorsqu'il se trouve sous la pression atmosphérique normale ou sous une pression voisine dans un intervalle de température borné inférieurement par des températures pas trop basses (non inférieures à —50 °C). Avec de tels paramètres, l'air sec ne peut se trouver qu'à l'état gazeux tandis que l'eau peut exister, selon la température du mélange, sous forme de vapeur d'eau, de liquide et de solide. Cela signifie que l'air humide est un mélange gazeux dont l'un des constituants, à savoir la vapeur d'eau, peut passer, lorsque la température du mélange diminue, à une autre phase (liquide et solide) et quitter donc le mélange gazeux. Aussi, la quantité de vapeur d'eau contenue dans un mélange considéré ne peut-elle pas être arbitraire; nous verrons plus loin que si la température et la pression totale du mélange sont données, la quantité de vapeur d'eau contenue dans l'air humide ne peut excéder une certaine valeur. C'est là que réside la différence de principe entre l'air humide et les mélanges gazeux habituels.

Comme nous allons étudier l'air humide sous des pressions relativement peu élevées (voisines de la pression atmosphérique), il est évident que l'air sec aussi bien que la vapeur d'eau qu'il contient

* Par terme « air sec » on entend un air qui ne contient pas de vapeur d'eau. Rappelons ici que la masse moléculaire de l'air $\mu_{air} = 28{,}96$.

peuvent être considérés, avec une approximation suffisante pour les calculs d'ingénieur, comme des gaz parfaits *. Une telle supposition permettra d'utiliser pour l'analyse des propriétés thermodynamiques de l'air humide les lois et les conclusions obtenues précédemment (cf. par. 1-4) pour les mélanges de gaz parfaits.

Rappelons qu'en vertu de la loi de Dalton chaque gaz se comporte dans un mélange gazeux comme s'il était seul et occupait à la température du mélange le volume total ou, ce qui revient au même, que la pression totale d'un mélange gazeux est égale à la somme des pressions partielles de tous les constituants.

En désignant la pression partielle de l'air sec par p_{air}, celle de la vapeur d'eau par p_{vap} et la pression totale du mélange, c'est-à-dire de l'air humide, par p, on obtient d'après la loi de Dalton:

$$p = p_{air} + p_{vap}. \tag{14-1}$$

Etant donné que la pression de l'air humide est généralement égale à la pression atmosphérique (B), on peut écrire

$$B = p_{air} + p_{vap}. \tag{14-2}$$

La pression partielle de la vapeur d'eau est d'autant plus grande que sa quantité dans l'air humide est plus élevée.

La pression partielle de la vapeur d'eau contenue dans l'air humide ne peut pas être supérieure à celle de la pression de saturation p_s à une température donnée de l'air humide, c'est-à-dire:

$$p_{vap} \leqslant p_s. \tag{14-3}$$

La pression partielle maximale p_s de la vapeur d'eau contenue dans l'air humide n'est déterminée que par la température du mélange; elle est indépendante de la pression p du mélange.

Nous appellerons air humide non saturé un air humide tel que $p_{vap} < p_s$ et air humide saturé un air humide tel que $p_{vap} = p_s$. La vapeur d'eau contenue dans un air humide non saturé (c'est-à-dire une vapeur telle que $p_{vap} < p_s$) est une vapeur surchauffée. Si l'on refroidit de façon isobare de l'air humide non saturé, on peut atteindre un état de saturation (voir diagramme p-v de l'eau représenté sur la fig. 14-1). Dans ce cas, la vapeur d'eau surchauffée à la température initiale t_1 (le point *1* sur la fig. 14-1), sera refroidie

---

* Le bien-fondé de cette proposition est illustré par l'exemple suivant. A la température $t = 50$ °C la pression de saturation de la vapeur d'eau est de 12,3 kPa (0,126 kgf/cm²) et son volume spécifique $v'' = 12{,}05$ m³/kg. On en déduit que $z = pv/RT$ vaut pour une telle vapeur 0,999, soit s'écarte de 0,1 % seulement de la valeur de z pour un gaz parfait ($z_{par} = 1$). A la température de 50 °C et la pression atmosphérique normale, le volume spécifique de l'air est $v = 0{,}916$ m³/kg. Pour l'air ayant ces paramètres, $z = 0{,}968$, soit un écart de 3,2 % de la valeur de z pour les gaz parfaits ($z_{par} = 1$).

jusqu'à la température t_2 pour laquelle la pression de la vapeur correspond à l'état de saturation (le point *2*) si bien qu'un refroidissement ultérieur entraînera la condensation d'une partie de la vapeur et la pression partielle de la vapeur diminuera. Ce phénomène s'observe très souvent en pratique : puisque l'air atmosphérique contient toujours une certaine quantité de vapeur d'eau, il arrive fréquemment qu'il devient saturé après une baisse de température, ce qui se traduit par l'apparition de brouillard ou de rosée. Pour cette raison, lorsque l'air a une température pour laquelle la pression partielle de la vapeur p_{vap} devient égale à la pression de saturation p_s, on dit qu'il a atteint son point de rosée et cette température s'appelle température de rosée.

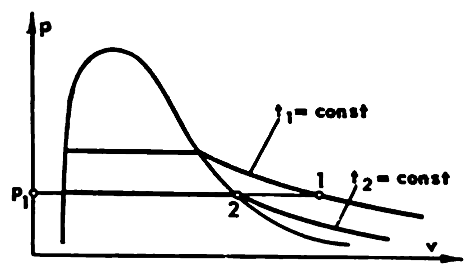


Fig. 14-1.

Teneur en eau. Humidités absolue et relative. Introduisons des notions nouvelles qui nous seront utiles dans l'étude de l'air humide.

Nous appellerons *teneur massique en eau* et la désignerons par d le rapport de la quantité massique G_{eau} de l'eau contenue dans l'air humide à la quantité massique G_{air} de l'air sec :

$$d = \frac{G_{eau}}{G_{air}}. \qquad (14\text{-}4)$$

La grandeur d représente donc la quantité d'eau (en kilogrammes) contenue dans 1 kg d'air sec * ou, ce qui revient au même, dans $(1 + d)$ kg d'air humide.

Parfois il s'avère plus commode d'opérer sur les moles. Dans ce dernier cas, la teneur molaire en eau peut être définie comme le rapport du nombre de moles de vapeur d'eau au nombre de moles d'air sec. Le nombre de moles de vapeur d'eau contenue dans le mélange est égal à la quantité G_{eau}/μ_{eau} et le nombre de moles d'air sec s'exprime par la quantité G_{air}/μ_{air}, où μ_{eau} et μ_{air} sont respectivement la masse moléculaire de l'eau et celle de l'air sec. Il en résulte :

$$x = \frac{\mu_{air} G_{eau}}{\mu_{eau} G_{air}}. \qquad (14\text{-}5)$$

Puisque $\mu_{air} = 28{,}96$ et $\mu_{eau} = 18{,}016$, on obtient de (14-4)

$$x = 1{,}61\ d \qquad (14\text{-}6)$$

ou

$$d = 0{,}622\ x. \qquad (14\text{-}7)$$

* Parfois, la valeur de d est aussi exprimée en grammes d'eau contenue dans 1 kg d'air sec.

Les grandeurs d et x caractérisent l'air humide qui peut contenir de l'eau aussi bien à l'état de vapeur que sous forme de gouttelettes de brouillard et de cristaux de glace (flocons de neige).

L'équation de Clapeyron pour une mole d'air sec prend la forme

$$p_{\text{air}}V = \mu RT\,; \tag{14-8}$$

V étant le volume occupé par une mole d'air sec.

Si la teneur molaire en eau est égale à x, l'équation de Clapeyron pour x moles d'eau occupant le même volume V prendra la forme

$$p_{\text{vap}}V = x\mu RT. \tag{14-9}$$

En divisant (14-9) par (14-8), il vient

$$x_{\text{vap}} = \frac{p_{\text{vap}}}{p_{\text{air}}} = \frac{p_{\text{vap}}}{p - p_{\text{vap}}}, \tag{14-10}$$

d'où, compte tenu de la relation (14-2), on obtient pour l'air humide à la pression atmosphérique :

$$x_{\text{vap}} = \frac{p_{\text{vap}}}{B - p_{\text{vap}}}. \tag{14-11}$$

En vertu de (14-7), on trouve :

$$d_{\text{vap}} = 0{,}622\, \frac{p_{\text{vap}}}{p - p_{\text{vap}}} \tag{14-12}$$

et, pour l'air humide à la pression atmosphérique :

$$d_{\text{vap}} = 0{,}622\, \frac{p_{\text{vap}}}{B - p_{\text{vap}}}. \tag{14-13}$$

Il est essentiel de noter que si les grandeurs d et x définies par les relations (14-4) et (14-5) caractérisent l'air humide contenant de l'eau aussi bien à l'état de vapeur que sous forme de gouttelettes de brouillard ou de cristaux de glace (flocons de neige), il n'en est pas de même pour les relations (14-10) à (14-13) qui ne sont valables que dans le cas où l'air humide ne contient de l'eau qu'à l'état de vapeur parce que c'est seulement dans ce cas qu'on peut appliquer l'équation d'état du gaz parfait (14-9). C'est la raison pour laquelle les grandeurs d et x intervenant dans ces dernières relations sont affectées de l'indice « vap ». Les grandeurs d_{vap} et x_{vap} seront appelées *teneur en vapeur d'eau*.

La valeur de la pression partielle p_{vap} de la vapeur d'eau contenue dans l'air humide peut varier entre zéro pour l'air sec et B pour la vapeur d'eau pure. Des équations (14-11) et (14-13) il s'ensuit que les grandeurs x_{vap} et d_{vap} varient respectivement entre zéro (l'air sec) et l'infini (la vapeur d'eau pure dont la température est égale ou supérieure à la température de saturation à une pression donnée).

La teneur maximale en vapeur d'eau pour une température donnée de l'air humide peut être calculée à l'aide des équations (14-10) à (14-13), en y remplaçant la pression partielle p_{vap} de la vapeur

par sa valeur maximale, c'est-à-dire par la pression de saturation p_s à cette température.

On déduit alors:

$$x_s = \frac{p_s}{B - p_s} \qquad (14\text{-}14)$$

et

$$d_s = 0{,}622 \frac{p_s}{B - p_s}. \qquad (14\text{-}15)$$

Ces relations montrent que la teneur maximale en vapeur d'eau dépend premièrement, de la pression de l'air humide (de la pression barométrique B) et, deuxièmement, de la température de l'air humide, la valeur de p_s étant déterminée univoquement par la température. Puisque la pression de saturation de la vapeur d'eau augmente en même temps que la température, la teneur maximale en vapeur de l'air humide est d'autant plus grande que sa température est plus élevée.

Des équations (14-14) et (14-15) appliquées au cas $p = B$ il s'ensuit notamment qu'à la température de 100 °C, lorsque la pression de saturation de la vapeur d'eau est égale à la pression barométrique, les grandeurs x_s et d_s deviennent infinies (puisque la quantité $B - p_s$ figurant au dénominateur s'annule).

Introduisons encore une notion commode pour l'analyse des propriétés de l'air humide, celle d'*humidité relative*. L'humidité relative, qu'on appelle parfois degré hygrométrique, est obtenue en comparant la pression partielle de la vapeur d'eau contenue dans l'air humide à la pression de saturation de la vapeur d'eau à une température donnée (c'est-à-dire à la pression partielle maximale de la vapeur d'eau à la même température):

$$\varphi = \frac{p_{vap}}{p_s}. \qquad (14\text{-}16)$$

La valeur de φ s'exprime généralement en p. cent. Puisque $0 \leqslant p_{vap} \leqslant p_s$, on a $0 \leqslant \varphi \leqslant 100\ \%$. Pour l'air sec, $\varphi = 0$ et pour l'air saturé $\varphi = 100\ \%$.

L'humidité relative ne suffit pas, à elle seule, à déterminer la teneur en vapeur d'eau de l'air humide: pour une détermination complète il est encore nécessaire de connaître la température de l'air humide qui détermine univoquement la valeur de p_s. Si la teneur en vapeur de l'air est maintenue constante, alors que la température de l'air s'élève, l'humidité relative de l'air diminuera parce que la pression de saturation p_s de la vapeur d'eau augmente lorsque la température s'élève.

Enfin, on utilise aussi le rapport

$$\psi = \frac{d_{vap}}{d_s}, \qquad (14\text{-}17)$$

appelé *degré de saturation*.

En tenant compte des relations (14-13) et (14-15), on obtient les expressions suivantes pour le degré de saturation:

$$\psi=\frac{p_{vap}}{p_s}\frac{B-p_s}{B-p_{vap}} \tag{14-18}$$

ou encore

$$\psi=\varphi\frac{B-p_s}{B-p_{vap}}. \tag{14-19}$$

Si la température de l'air humide n'est pas trop élevée, la valeur de p_s (et a fortiori $p_{vap} \leqslant p_s$) est petite devant B et dans ce cas on peut admettre que

$$\psi\approx\varphi. \tag{14-20}$$

En plus de l'humidité relative on utilise parfois la notion d'*humidité absolue*. Par humidité absolue on entend la pression partielle p_{vap} de la vapeur d'eau dans l'air humide, exprimée généralement en millimètres de mercure (rappelons que 1 mm Hg = 133,322 Pa). On appelle parfois humidité absolue la masse de vapeur d'eau contenue dans un mètre cube d'air humide: on l'exprime en grammes.

Ces deux grandeurs, c'est-à-dire la pression partielle de la vapeur d'eau exprimée en millimètres de mercure et la quantité de vapeur d'eau (en grammes) contenue dans 1 m³ d'air humide, sont numériquement égales l'une à l'autre et à la température de 16,5 °C sont rigoureusement égales. On démontre cette dernière proposition en procédant comme suit: envisageons l'équation de Clapeyron pour une certaine quantité de vapeur d'eau de masse G et occupant un volume V:

$$p_{vap}V=GR_{vap}T,$$

dans laquelle, comme on le sait, p_{vap} doit être exprimée en pascals, V en mètres cubes, G en kilogrammes, R_{vap} en joules par degré Kelvin et T en degrés Kelvin. Si p_{vap} est exprimée en millimètres de mercure et G en grammes, cette équation prend la forme:

$$\frac{p_{vap}}{7{,}50\cdot10^{-3}}V=\frac{G}{10^3}R_{vap}T.$$

Vu que p_{vap} et G/V sont les deux définitions de l'humidité absolue que nous avons données plus haut, il est évident que la température pour laquelle ces grandeurs deviennent numériquement égales l'une à l'autre, c'est-à-dire $p_{vap}:(G/V)=1$ sera déterminée à partir de cette équation de la manière suivante *:

$$T=\left(p\frac{V}{G}\right)\frac{10^6}{7{,}50\cdot461}=\frac{10^6}{7{,}50\cdot461}=289{,}5\ \text{K},$$

c'est-à-dire 16,5 °C.

Passons maintenant au calcul de la densité de l'air humide.

En vertu de l'équation (1-62) la constante du mélange de deux gaz parfaits: l'air sec et la vapeur d'eau, a pour expression

$$R_{mél}=\frac{8314}{r_{air}\mu_{air}+r_{vap}\mu_{vap}}, \tag{14-21}$$

* Rappelons que R_{vap} = 461,43 J/(kg·K).

où r_{air} et r_{vap} sont les fractions volumétriques respectivement de l'air sec et de la vapeur d'eau dans le mélange. Puisque, comme nous le savons, les fractions volumétriques de chacun des constituants peuvent être exprimées par le rapport de la pression partielle du gaz contenu dans le mélange à la pression totale du mélange, on a:

$$r_{air} = \frac{p_{air}}{p} = \frac{p - p_{vap}}{p} \quad \text{et} \quad r_{vap} = \frac{p_{vap}}{p}.$$

Du fait que

$$\mu_{air} = 28{,}96 \quad \text{et} \quad \mu_{vap} = 18{,}015,$$

on obtient de (14-21)

$$R_{mél} = \frac{8314}{\frac{p - p_{vap}}{p} \cdot 28{,}96 + \frac{p_{vap}}{p} \cdot 18{,}016}$$

ou, après réductions au dénominateur,

$$R_{mél} = \frac{8314}{28{,}96 - 10{,}94 \frac{p_{vap}}{p}}. \tag{14-22}$$

Connaissant $R_{mél}$, on peut écrire l'équation d'état de l'air humide

$$\frac{p}{\rho} = \frac{8314T}{28{,}96 - 10{,}94 \frac{p_{vap}}{p}}, \tag{14-23}$$

d'où

$$\rho = \frac{28{,}96p - 10{,}94p_{vap}}{8314T}. \tag{14-24}$$

Cette relation montre que la densité de l'air humide est d'autant plus petite que son humidité (c'est-à-dire la pression partielle p_{vap} de la vapeur d'eau dans l'air) est plus grande. L'air humide est donc toujours plus léger que l'air sec.

Propriétés calorifiques de l'air humide. L'enthalpie de $(1 + d)$ kg d'air humide que nous désignerons par I est égale à la somme de l'enthalpie i_{air} de 1 kg d'air sec et de l'enthalpie de d kg de vapeur d'eau contenus dans l'air:

$$I = i_{air} + i_{vap}d. \tag{14-25}$$

Pour calculer l'enthalpie des mélanges, il est très important de choisir un état de référence et un seul pour tous les constituants. Etant donné qu'on s'est habitué à calculer l'enthalpie de l'eau à

partir de 0 °C *, nous allons calculer l'enthalpie de l'air sec aussi à partir de 0 °C.

Calculons maintenant l'enthalpie de chacun des constituants du mélange d'air et de vapeur d'eau. L'enthalpie de la vapeur d'eau à la température t et à la pression p est donnée par l'équation

$$i_{vap} = r\,(0\,°C) + \int_0^t c_p^{vap}\,dt + \int_{p_0}^{p} \left(\frac{\partial i_{vap}}{\partial p}\right)_T dp, \qquad (14\text{-}26)$$

où r (0 °C) est la chaleur de vaporisation à t = 0 °C; c_p^{vap} la chaleur spécifique de la vapeur d'eau à pression constante $p_0 = 610{,}8$ Pa = = 0,006228 kgf/cm² (la pression de saturation à t = 0 °C) et le dernier terme représente la variation de l'enthalpie lorsque la pression augmente sur l'isotherme t. Etant donné que dans le cas envisagé la vapeur d'eau peut être considérée comme un gaz parfait, que, de plus, la chaleur spécifique et l'enthalpie des gaz parfaits ne dépendent pas de la pression et enfin que la chaleur spécifique c_p^{vap} de la vapeur d'eau peut être prise, dans le petit intervalle de température, égale à une constante [$c_{p_0}^{vap}$ = 1,93 kJ/(kg·K) = 0,46 kcal/(kg·K)], la relation (14-26) peut être simplifiée et prend la forme:

$$i_{vap} = r\,(0\,°C) + c_{p_0}^{vap} t. \qquad (14\text{-}27)$$

Puisque r (0 °C) = 2501 kJ/kg = 597,3 kcal/kg, on obtient pour le cas où l'enthalpie est mesurée en kJ/kg:

$$i_{vap} = 2501 + 1{,}93t, \qquad (14\text{-}28)$$

et respectivement pour le cas où elle est mesurée en kcal/kg:

$$i_{vap} = 597{,}3 + 0{,}46t. \qquad (14\text{-}28a)$$

Quant à l'air sec, nous le considérons aussi comme un gaz parfait. Alors, compte tenu de l'état choisi pour zéro de l'enthalpie de l'air sec, on peut écrire:

$$i_{air} = c_{p_0}^{air} t. \qquad (14\text{-}29)$$

Pour l'intervalle de température que nous considérons, $c_{p_0}^{air}$ = = 1 kJ/(kg·K) = 0,24 kcal/(kg·K) et lorsque i est mesurée en kJ/kg, on obtient

$$i_{air} = t, \qquad (14\text{-}30)$$

* Nous avons vu au par. 5-2 que par décision de la VI-ième Conférence internationale des tables de la vapeur d'eau (1963), l'état de référence pour les grandeurs calorifiques de l'eau a été choisi de la façon suivante: on a convenu que l'énergie interne de l'eau au point triple (0,01 °C) est nulle. Dès lors, l'enthalpie de l'eau à la température de 0 °C est de —0,0416 kJ/kg (—0,00994 kcal/kg) et, par conséquent, on peut admettre pour les calculs d'ingénieur de l'air humide que l'enthalpie de l'eau est nulle à 0 °C, c'est-à-dire elle est calculée à partir de 0 °C.

et lorsqu'elle est mesurée en kcal/kg:

$$i_{air} = 0,24t. \qquad (14\text{-}30a)$$

Compte tenu des relations (14-28) et (14-30), la relation (14-25) s'écrit sous la forme

$$I = t + d_{vap}(2501 + 1,93t) \qquad (14\text{-}31)$$

si I est exprimée en kJ/kg et respectivement sous la forme

$$I = 0,24t + d_{vap}(597 + 0,46t) \qquad (14\text{-}31a)$$

si I est exprimée en kcal/kg.

Ces équations montrent que l'enthalpie de l'air humide ne dépend pas de la pression: c'est tout à fait compréhensible puisque les constituants du mélange sont considérés comme des gaz parfaits entre lesquels il n'y a pas de réaction chimique.

Rappelons que I est ici rapportée à 1 kg d'air sec ou à $(1 + d)$ kg d'air humide.

Dans le cas le plus général, outre la vapeur d'eau, l'air humide peut contenir aussi une certaine quantité d'eau liquide (brouillard) et même solide (glace ou neige). Dans ce cas, la teneur d en eau peut être exprimée de la façon suivante:

$$d = d_{vap} + d_{liq} + d_{sol}, \qquad (14\text{-}32)$$

où d_{liq} et d_{sol} sont respectivement les teneurs en eau liquide et en glace. Par analogie avec (14-25), l'expression donnant l'enthalpie d'un tel air peut s'écrire sous la forme:

$$I = i_{air} + d_{vap}i_{vap} + d_{liq}i_{liq} + d_{sol}i_{sol}, \qquad (14\text{-}33)$$

i_{liq} et i_{sol} étant respectivement les enthalpies de l'eau liquide et de la glace.

La chaleur spécifique de l'eau aux températures comprises entre 0 et 100 °C peut être prise égale à $c_p^{eau} = 4,19$ kJ/(kg·K) = = 1 kcal/(kg·K). Alors l'enthalpie de l'eau liquide contenue dans l'air humide $i_{liq} = c_p^{eau}t$ peut être exprimée sous la forme

$$i_{liq} = 4,19t \text{ [kJ/kg]} \qquad (14\text{-}34)$$

ou encore

$$i_{liq} = t \text{ [kcal/kg]}. \qquad (14\text{-}34a)$$

L'enthalpie de la glace à 0 °C est inférieure à l'enthalpie de l'eau liquide à la même température (et cette dernière est, comme on sait, prise pour zéro) d'une quantité égale à la chaleur de fusion de la glace, soit de 335 kJ/kg = 80 kcal/kg. Autrement dit, l'enthalpie de la glace à 0 °C est négative: i_{sol} (0 °C) = —335 kJ/kg = = —80 kcal/kg. La chaleur spécifique de la glace est approximati-

vement égale à $c_p^{sol} = 2{,}1$ kJ/(kg·K) = 0,5 kcal/(kg·K). Il en résulte que l'enthalpie de la glace à une température t a pour valeur:

$$i_{sol}(t) = i_{sol}(0\ °C) + c_p^{sol} t$$

ou bien

$$i_{sol}(t) = -335 + 2{,}1t\ [kJ/kg] \tag{14-35}$$

et, respectivement,

$$i_{sol}(t) = -80 + 0{,}5t\ [kcal/kg]. \tag{14-35a}$$

En tenant compte des relations (14-31), (14-34) et (14-35), on déduit de (14-33):

$$I = t + d_{vap}(2501 + 1{,}93t) + 4{,}19 d_{liq} t + d_{sol}(-335 + 2{,}1t)\ [kJ/kg] \tag{14-36}$$

ou encore

$$I = 0{,}24t + d_{vap}(597 + 0{,}46t) + d_{liq} t + d_{sol}(-80 + 0{,}5t)\ [kcal/kg]. \tag{14-36a}$$

Dans le cas où l'air humide contient de l'eau liquide ou de la glace, sa teneur en vapeur est maximale, c'est-à-dire pour $d_{liq} > 0$ ou $d_{sol} > 0$ on a $d_{vap} = d_s$.

Psychromètre. Pour mesurer l'humidité de l'air on utilise souvent un appareil appelé psychromètre. Il comprend deux thermomètres à mercure dont l'un est sec et l'autre humide. Le thermomètre humide diffère du thermomètre sec par le fait que son réservoir à mercure est maintenu humide par un tissu imbibé d'eau, qui l'entoure. Lorsqu'on fait circuler de l'air humide sur les réservoirs à mercure de ces thermomètres, le thermomètre sec indique la température de cet air humide. Quant au thermomètre humide, il indique la température de l'eau contenue dans le tissu humide. Il est évident que la circulation de l'air sur le thermomètre humide provoque une évaporation de l'eau se trouvant à la surface du tissu humide (si seulement l'air humide n'est pas saturé). Cette évaporation de l'eau sera d'autant plus intense que l'air qui circule sur le tissu est plus sec (c'est-à-dire que la pression partielle de la vapeur d'eau dans l'air est plus faible). Puisque l'évaporation absorbe une quantité de chaleur égale à la chaleur d'évaporation de l'eau qui est empruntée en premier lieu à l'eau elle-même, il est clair que la température du tissu humide baissera. Si le thermomètre humide ne recevait pas de chaleur de la part des couches d'air environnantes, la température du tissu humide diminuerait jusqu'à ce qu'elle égalerait la température de saturation de l'eau sous une pression égale à la pression partielle de la vapeur d'eau contenue dans l'air humide étudié, c'est-à-dire à la température du point de rosée à une pression partielle donnée de la vapeur d'eau. Dans ce dernier cas, l'eau contenue dans le tissu cessera de s'évaporer et sa température restera constante. En mesurant la température du point de rosée et en trou-

vant la pression de saturation de la vapeur d'eau correspondant à cette température (à l'aide d'un tableau ou d'un diagramme traduisant la relation existant entre p_s et T_s de l'eau), on peut déterminer la pression partielle de la vapeur d'eau contenue dans l'air humide et donc l'humidité de l'air.

Cependant, en réalité, la différence qui apparaît entre la température de l'eau dans le tissu humide lorsqu'il se refroidit et la température de l'air ambiant provoque un apport de chaleur au tissu humide de la part des couches voisines de l'air. Il en résulte que l'équilibre (la constance de la température du tissu humide) s'établit non pas à la température de rosée mais à une température légèrement supérieure. Cette dernière s'appelle température du thermomètre humide.

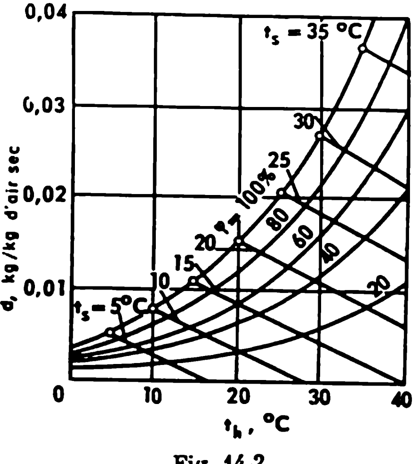


Fig. 14-2.

La différence entre la température t_s du thermomètre sec et la température t_h du thermomètre humide est proportionnelle à l'humidité de l'air : plus l'air est sec, plus la différence $t_s - t_h$ est grande ; dans le cas où l'air est saturé de vapeur d'eau, on a $t_s = t_h$ parce que la pression partielle de la vapeur d'eau contenue dans l'air est égale à la pression de saturation de la vapeur d'eau à la température t_s.

La variation de la teneur en eau de l'air d en fonction des températures t_s et t_h est établie par des expériences dont les résultats sont présentés sous forme de diagrammes (fig. 14-2) ou de tables dites psychrométriques. Ces diagrammes et tables permettent de déterminer facilement l'humidité de l'air à partir des températures mesurées aux thermomètres sec et humide du psychromètre.

14-2. Diagramme *I-d* de l'air humide

Si l'on porte l'enthalpie I de l'air humide en ordonnées et sa teneur en eau d en abscisses, on obtient un diagramme *I-d* qui permet de faciliter considérablement les calculs relatifs à l'air humide et notamment l'étude et la détermination des paramètres des processus de séchage. La fig. 14-3 reproduit un diagramme *I-d* de l'air humide en coordonnées rectangulaires. Les valeurs de i portées dans ce diagramme en fonction de d pour les différentes températures sont calculées au moyen de l'équation (14-31).

Considérons les isothermes de l'air saturé dans ce diagramme. En différentiant l'équation (14-25) par rapport à d_{vap} pour $t = \text{const}$

et en tenant compte de (14-27), on obtient

$$\left(\frac{\partial I}{\partial d_{\mathrm{vap}}}\right)_t = r\,(0\,^\circ\mathrm{C}) + c_{p_0}^{\mathrm{vap}} t. \tag{14-37}$$

Cette relation montre que dans le diagramme I-d les isothermes de l'air non saturé sont des droites parce que les coefficients angulaires $(\partial I/\partial d_{\mathrm{vap}})_t$ sont constants pour des températures données. De (14-37) il découle aussi que l'isotherme (fig. 14-3) a une pente d'autant plus grande que la température est plus élevée. C'est l'isotherme 0 °C issue de l'origine des coordonnées qui présente, comme le montre l'équation (14-31), la pente la plus faible.

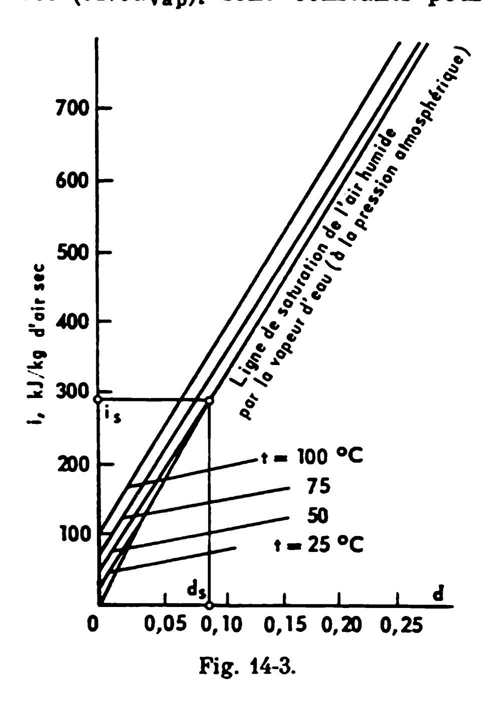


Fig. 14-3.

Pour tracer dans ce diagramme la ligne de saturation de l'air humide par la vapeur d'eau (la ligne $\varphi = 100\ \%$), il est nécessaire de calculer d_s pour chaque température. Tout point situé sur une isotherme donnée et correspondant à une valeur de d_s appartiendra à la ligne de saturation. La valeur de d_s est déterminée, moyennant la relation (14-15), d'après la valeur connue de la pression atmosphérique B et la valeur de la pression de saturation p_s de la vapeur d'eau. La valeur de d_s ne sera pas la même pour toutes les isothermes. Rappelons, comme il a été établi ci-dessus, que la valeur de d_s augmente en même temps que la température. Cela signifie que dans le diagramme I-d la ligne de saturation de l'air humide par la vapeur d'eau a une pente positive (fig. 14-3) *.

---

* Sur la fig. 14-3, la ligne de saturation est tracée pour une pression barométrique de 98 kPa = 1 kgf/cm²; pour d'autres pressions on a :

$$d_s = 0{,}622\,\frac{p_s}{p - p_s},$$

où p est la pression de l'air humide. Il est évident que la valeur de d_s sur une isotherme donnée est d'autant plus faible que la valeur de p est plus élevée. Aussi, plus la valeur de p est grande, plus la ligne de saturation dans le diagramme t-d sera haut située.

Quant aux isothermes de l'air non saturé qui se trouvent à gauche de la ligne de saturation, nous avons vu au par. 14-1 que l'enthalpie de l'air humide ne dépendait pas de la pression. Chaque isotherme est donc commune aux diffé-

L'examen de la fig. 14-3 montre que les isothermes de l'air non saturé (situées entre la ligne de saturation et l'isotherme 100 °C) n'occupent qu'une bande étroite sur le diagramme. Comme il résulte de l'équation (14-31), l'enthalpie de l'air humide varie beaucoup en fonction de d_{vap} mais peu en fonction de la température de l'air. C'est ainsi que pour $d = 0$, l'enthalpie de l'air est nulle à 0 °C et est égale à 100 kJ/kg d'air sec à 100 °C, alors que pour $d = 0,5$ l'enthalpie de l'air est de 1250 kJ/kg d'air sec à 0 °C et de 1447 kJ/kg d'air sec à 100 °C. Tel qu'il se présente, le diagramme est d'un usage peu commode en ce sens que le domaine de l'air non saturé qui offre le plus d'intérêt pour les calculs est trop comprimé, et toute tentative en vue d'agrandir l'échelle de l'enthalpie, qui est portée en ordonnées, aboutit à un étalement vertical excessif du diagramme. Aussi a-t-on recours à un diagramme *I-d* dans lequel l'axe des abscisses se confond avec l'isotherme 0 °C et l'axe de d fait avec l'axe des abscisses un angle α dont la tangente est déterminée à partir de la relation (14-37) pour le cas où $t = 0$ °C, c'est-à-dire $\left(\frac{\partial I}{\partial d_{vap}}\right)_{0\,°C} = 2501$ kJ/kg d'air sec = 597 kcal/kg d'air sec. Dans le diagramme *I-d* les coordonnées sont donc obliques (fig. 14-4). On constate que le domaine de l'air non saturé occupe alors une aire beaucoup plus grande. Les lignes d = const sont ici des droites verticales parallèles à l'axe des ordonnées.

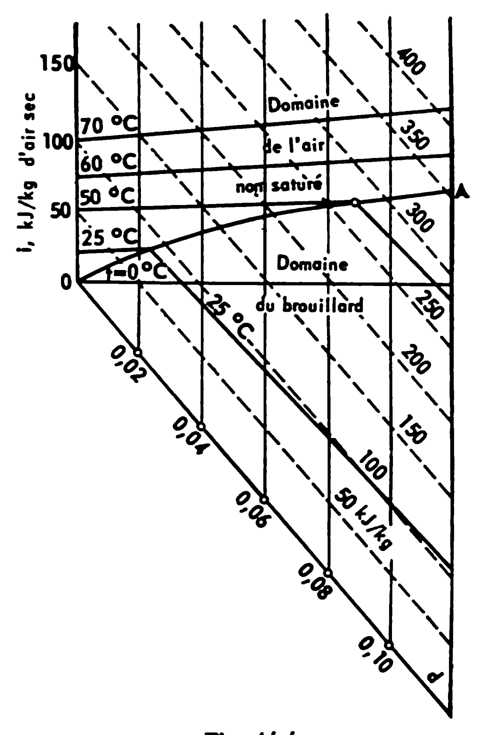


Fig. 14-4.

Dans le diagramme oblique *I-d* les lignes isenthalpiques (en traitillés sur la fig. 14-4) sont parallèles à l'axe d, c'est-à-dire ont une pente égale à α. La pente des isothermes en coordonnées obliques augmente lorsque la température s'élève, la pente de l'isotherme 0 °C étant nulle.

---

rentes pressions de l'air humide (à condition, bien sûr, que ces pressions ne soient trop élevées pour que l'air humide puisse être considéré comme un mélange de gaz parfaits).

Pour tracer la ligne de saturation de l'air humide en vapeur d'eau sur le diagramme oblique (la ligne *OA* de la fig. 14-4) on procède exactement comme dans le diagramme rectangulaire.

D'après ce qui a été dit au par. 14-1, dans le cas de la pression atmosphérique pour $t = 100$ °C, on a $d_s = \infty$. Cela signifie que si à la pression atmosphérique la température augmente, la ligne de saturation de l'air humide en vapeur d'eau dans le diagramme *I-d* s'approchera asymptotiquement de l'isotherme 100 °C.

Nous avons déjà vu que si l'on introduit de l'eau dans de l'air saturé de vapeur d'eau, on constate non pas une augmentation de la teneur en vapeur parce que celle-ci est déjà maximale, mais une condensation d'une partie de la vapeur sous forme de brouillard. Dans le diagramme *I-d*, le domaine situé à droite de la ligne de saturation sera donc celui de l'air saturé (qu'on appelle domaine du brouillard). Si l'isotherme de l'air humide est prolongée à droite de la ligne de saturation, d_{vap} restera inchangée et égale à d_s malgré l'augmentation de d, par conséquent, l'augmentation de d est due seulement à celle de d_{liq} (la phase solide ne se forme que pour $t \leqslant$ $\leqslant 0$ °C et donc, pour $t > 0$ °C, on a $d_{sol} = 0$).

Déterminons maintenant la position des isothermes dans le domaine de l'air saturé (domaine du brouillard). En différentiant la relation (14-36) par rapport à d pour $t =$ const et puisque $d_{vap} =$ $= d_s =$ const et $d_{sol} = 0$, on obtient

$$\left(\frac{\partial I}{\partial d}\right)_t = 4{,}19t \tag{14-38}$$

si I est exprimée en kJ/kg, et

$$\left(\frac{\partial I}{\partial d}\right)_t = t \tag{14-38a}$$

si elle est exprimée en kcal/kg.

Il est évident que dans le domaine de l'air saturé, les isothermes sont des droites dont la pente croît avec la température. Des relations (14-37) et (14-38) il découle qu'au passage par la ligne de saturation l'isotherme présente un point anguleux et l'inclinaison de l'isotherme dans le domaine de l'air saturé est considérablement plus grande que dans le domaine de l'air non saturé. De la relation (14-38) il s'ensuit aussi que dans le domaine du brouillard l'isotherme 0 °C est confondue avec la ligne isenthalpique et, vu que la température n'est pas généralement très élevée, les isothermes $t > 0$ °C ont des directions * très voisines de celles des lignes isenthalpiques (cf. les isothermes 25 et 50 °C de la fig. 14-4).

Envisageons maintenant un air humide refroidi jusqu'à la température $t = 0$ °C. La partie correspondante de l'isotherme 0 °C

* Plus haut, nous avons indiqué que si le diagramme *I-d* est construit pour les différentes pressions de l'air humide, les lignes de saturation de l'air humide en vapeur d'eau occupent des positions différentes. Pour chaque pression, c'est-à-dire pour chaque position de la ligne de saturation, il est nécessaire de construire les isothermes de brouillard.

dans le diagramme *I-d* est représentée sur la fig. 14-5. Il est évident qu'à la température constante $t = 0$ °C la chaleur peut être enlevée à l'air humide saturé mais ne contenant pas encore de gouttelettes d'eau, suivant l'isotherme située dans le domaine du brouillard. Cependant, dans le cas considéré, la situation se complique du fait que selon la quantité de chaleur prise, la vapeur d'eau peut donner naissance soit à des gouttelettes d'eau, soit à des particules de glace. L'enthalpie de l'air humide pour une valeur donnée quelconque de *d* sera certes plus petite dans le cas où l'air contient des particules de glace au lieu de gouttelettes d'eau et cette diminution de l'enthalpie correspondra à la chaleur de fusion de la glace.

De ce qui vient d'être dit il découle que l'isotherme 0 °C dans le domaine du brouillard aura, pour un air ne contenant que des particules de glace, une pente plus grande que celle d'une isotherme analogue pour un air ne contenant que des gouttelettes d'eau (respectivement les lignes *ab* et *ac* * sur la fig. 14-5), tandis que la distance de ces deux isothermes suivant la verticale sera égale au produit de la chaleur de fusion de la glace par la teneur en glace de l'air.

Le domaine situé entre ces deux isothermes est le domaine d'existence de l'air humide, c'est-à-dire du brouillard, contenant aussi bien des gouttelettes d'eau que des particules de glace.

Pour $t < 0$ °C, l'air ne peut contenir de l'eau que sous forme de vapeur et de glace. Pour $t < 0$ °C, on déduit de (14-36) pour le domaine du brouillard, étant donné que $d_{vap} = d_s$ et $d_{liq} = 0$:

$$\left(\frac{\partial I}{\partial d}\right)_t = -335 + 2{,}1t \qquad (14\text{-}39)$$

si I est exprimée en kJ/kg, et

$$\left(\frac{\partial I}{\partial d}\right)_t = -80 + 0{,}5t \qquad (14\text{-}39a)$$

lorsque I est mesurée en kcal/kg.

Il s'ensuit que les isothermes de brouillard ont une pente beaucoup plus grande pour $t < 0$ °C que pour $t > 0$ °C (fig. 14-6). La ligne de saturation présente un point anguleux pour $t = 0$ °C. Le diagramme *I-d* a trouvé une application courante dans la technique, car il est d'un usage commode dans les processus de séchage d'un corps quelconque. L'air utilisé pour le séchage absorbe de l'eau et devient évidemment humide. Pour le séchage, on ne peut utiliser

---

* Il n'y a rien d'étonnant à ce que dans le diagramme *I-d* de la fig. 14-4, la ligne de saturation coupe l'isotherme 0 °C pratiquement à l'origine des coordonnées, alors que dans le diagramme *I-d* de la fig. 14-5 la même ligne de saturation s'approche de l'isotherme 0 °C pour une certaine valeur finie de *d*. Cela s'explique par les différentes échelles choisies pour l'axe *d* dans ces deux diagrammes. En effet, puisque pour la vapeur d'eau à 0 °C on a $p_s = 610{,}8$ Pa (0,006228 kgf/cm²), on obtient, d'après l'équation (14-15) à la pression atmosphérique (98 kPa = 1 kgf/cm²) et $t = 0$ °C la valeur de $d_s = 0{,}0039$ kg d'eau/kg d'air sec (ou 3,9 g d'eau/kg d'air sec). A l'échelle du diagramme de la fig. 14-4, cette valeur est pratiquement nulle. Quant à l'échelle choisie pour l'axe *d* sur la fig. 14-5, elle est fortement agrandie.

que de l'air non saturé et il est souhaitable que sa teneur initiale en eau soit aussi petite que possible. A ce point de vue, il serait intéressant d'analyser le processus de refroidissement de l'air humide sur le diagramme I-d (fig. 14-6).

Supposons que l'état initial de l'air humide est caractérisé dans le diagramme I-d par le point I (température t_I, teneur en eau d_I).

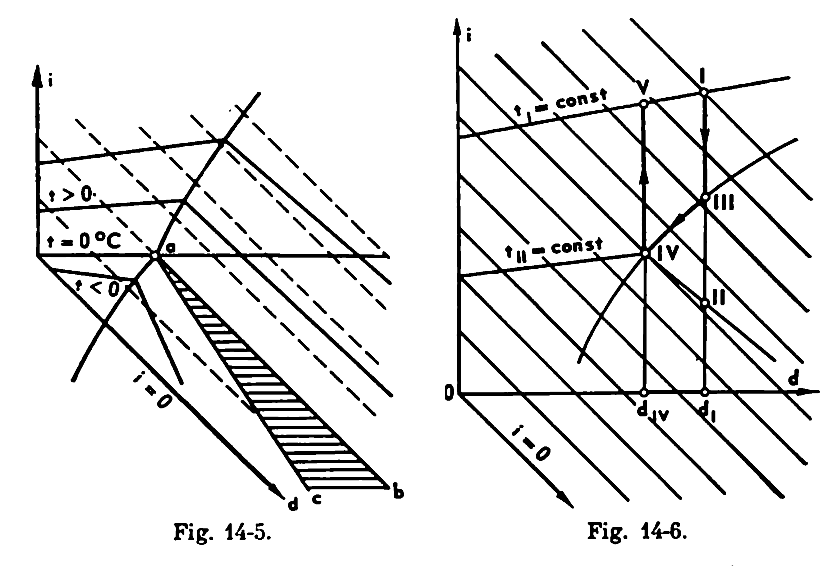


Fig. 14-5. Fig. 14-6.

En enlevant à l'air humide une certaine quantité de chaleur, on le refroidit jusqu'à la température t_{II}. Le refroidissement de l'air ne modifiant pas sa teneur en eau, cette transformation peut être représentée par le tronçon I-II de la droite verticale. Le point II (la fin du refroidissement) correspond à la température t_{II} et à la teneur en eau $d_{II}=d_I$. On voit sur la fig. 14-6 que la droite I-II coupe la ligne de saturation de l'air humide en vapeur d'eau au point III (le point de rosée pour l'air à l'état II). Le refroidissement de l'aire humide au-dessous du point III provoquera une condensation de sa vapeur d'eau en brouillard. L'état II se situe dans le domaine du brouillard et représente un mélange d'air saturé d'état IV et d'eau dont l'état ne peut pas être représenté sur le diagramme (cet état est à l'infini puisque $d = \infty$). Si l'on élimine l'eau qui, sous forme de brouillard, est en suspension dans l'air humide

$$d_{liq} = d_{III} - d_{IV} = d_I - d_{IV},$$

on obtient de l'air saturé à l'état IV (correspondant à la température t_{II} et à la teneur en eau d_{IV}). Par échauffement de cet air on peut atteindre l'état V situé sur l'isotherme initiale t_I, mais pour une teneur en eau plus faible $d_{IV} < d_I$. Par ce processus on peut d'une façon élémentaire réduire la teneur en eau (c'est-à-dire sécher) de l'air humide.

CHAPITRE 15

NOTIONS FONDAMENTALES DE THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

La thermodynamique chimique est basée sur les applications du premier et du deuxième principe de la thermodynamique ainsi que du principe de Nernst * aux transformations qui s'accompagnent de modifications chimiques.

L'application du premier principe de la thermodynamique aux transformations chimiques a donné naissance à une branche indépendante de la science, la thermochimie qui a permis de résoudre des problèmes pratiques importants tels que la détermination des effets thermiques des réactions et leur variation en fonction des paramètres pour lesquels ces réactions s'effectuent.

Toute transformation chimique peut être conduite, dans des conditions bien déterminées, jusqu'à état d'équilibre extérieurement stable. Pour une seule et même réaction l'état d'équilibre dépend de plusieurs facteurs et avant tout de la température. L'application du deuxième principe de la thermodynamiqique à l'étude des équilibres chimiques a permis de déterminer les facteurs qui conditionnaient telle ou telle transformation chimique et les limites d'évolution de cette transformation, c'est-à-dire sa composition à l'état d'équilibre.

Montrons sur un exemple la grande importance que revêt l'étude des conditions d'équilibre chimique. Les produits de la combustion du carbone dans l'oxygène de l'air sont le CO et le CO_2. La proportion des quantités de CO et de CO_2 dans les produits de combustion (par exemple, dans une couche de charbon réchauffé par insufflation d'air chaud) peut varier brusquement avec la température. Ainsi, aux températures supérieures à 800 °C, la fraction de CO_2 dépasse 80 % et celle de CO est respectivement inférieure à 20 %. Pour des températures au-dessous de 550 °C, c'est l'inverse. Il est évident que le rapport des quantités de CO et de CO_2 a une grande importance. S'agissant, par exemple, du foyer d'une chaudière, on cherche à obtenir une combustion complète (c'est-à-dire à augmenter la pro-

* L'idée du principe de Nernst est exposée plus loin dans le présent chapitre.

portion de CO_2 dans les produits de combustion). Au contraire, dans une installation gazogène qui est destinée à produire du gaz combustible, le but recherché est une combustion incomplète, c'est-à-dire une proportion de CO aussi élevée que possible par rapport à celle de CO_2. Pour organiser convenablement le processus d'oxydation du carbone dans ces deux cas, il est nécessaire de réunir les conditions requises par l'évolution de la transformation. Bien entendu, ces conditions doivent être différentes dans ces deux cas considérés et impliquent, pour être correctes, une étude des équilibres chimiques.

15-1. Thermochimie. Loi de Hess. Equation de Kirchhoff

On rappelle qu'une réaction chimique est *exothermique* ou *endothermique* selon qu'elle dégage ou absorbe de la chaleur. L'équation du premier principe de la thermodynamique pour une transformation s'accompagnant de modifications chimiques est de la forme [voir (2-25)]:

$$dQ = dU + p\,dV + dL^*,$$

où $p\,dV$ est la différentielle du travail de détente; dL^* la différentielle des autres formes possibles de travail effectué au cours de la réaction chimique (par exemple, le travail électrique, le travail magnétique, le travail lumineux). Nous avons déjà vu que le choix des signes de la chaleur et du travail est une pure convention. Bien qu'en thermochimie on admette souvent de compter positivement la chaleur Q dégagée par le système au cours d'une réaction, nous continuerons à considérer, comme précédemment, que la chaleur est positive lorsqu'elle est fournie au système et que le travail est positif lorsqu'il est produit par le système.

Par effet thermique de la réaction on entend la quantité de chaleur dégagée (réaction exothermique) ou absorbée (réaction endothermique) pour des V et T invariables ou pour des p et T invariables et à condition que le système ne puisse produire qu'un travail de détente ($dL^* = 0$). Aussi, utilise-t-on en thermochimie deux types des effets thermiques: l'effet thermique Q_v de la réaction isochore-isotherme (à volume et à température constants) et l'effet thermique Q_p de la réaction isobare-isotherme (à pression et à température constantes).

Le lecteur ne doit pas s'étonner du fait que nous considérons des transformations qui ont lieu pour deux paramètres invariables: V et T ou p et T. Si le système ne subissait de modifications chimiques, la constance de deux paramètres quelconques signifierait l'impossibilité d'une transformation et l'état du système serait représenté par un point correspondant, par exemple, sur un diagramme p-v ou un diagramme T-s. Dans le cas où un système est le siège de transformations chimiques, il possède encore au moins une variable déterminée par sa composition. C'est ce qui rend possibles les trans-

formations pour deux paramètres constants et, en particulier, à $V =$ $= \text{const}$ et $T = \text{const}$ ou à $p = \text{const}$ et $T = \text{const}$. Dans cet ordre d'idées, la réaction chimique est analogue à un changement de phase, par exemple à la vaporisation qui a lieu à pression et à température constantes.

Dans une transformation isochore-isotherme le travail de détente est nul et puisque par hypothèse $dL^* = 0$, l'équation du premier principe de la thermodynamique prend la forme

$$dQ_v = dU$$

ou encore

$$Q_v = U_2 - U_1. \quad (15\text{-}1)$$

Pour une réaction isobare-isotherme * cette équation s'écrit sous la forme

$$dQ_p = dU + p\,dV = d\,(U + pV) = dI$$

ou encore

$$Q_p = I_2 - I_1. \quad (15\text{-}2)$$

On voit donc que l'effet thermique d'une transformation isochore-isobare est défini par la variation de l'énergie interne du système et celui d'une transformation isobare-isotherme par la variation de l'enthalpie du système. L'énergie interne et l'enthalpie étant des fonctions d'état, les valeurs de Q_v et Q_p sont déterminées univoquement par les états initiaux et les états finals correspondants du système.

Ce qui vient d'être dit traduit la loi découverte en 1840 par le chimistre russe H. Hess: *l'effet thermique d'une réaction comportant plusieurs stades intermédiaires ne dépend ni de ces stades, ni de l'ordre dans lequel ils se déroulent, mais uniquement de l'état initial et de l'état final du système* **.

La loi de Hess peut encore s'énoncer comme suit: lorsqu'un système subit, par une suite de modifications chimiques, une transformation fermée à température et à volume constants ou à température et à pression constantes, la somme algébrique des effets thermiques des réactions doit être nulle. Cet énoncé de la loi de Hess est clair en soi, puisqu'il est bien connu qu'à la suite d'une transformation fermée les valeurs des fonctions d'état restent inchangées, en particulier pour une transformation fermée on a $\Delta U = 0$ et $\Delta I = 0$ et donc, de ce qui précède, la somme algébrique des effets thermiques doit être nulle.

* Pour cette réaction $V\,dp = 0$.

** Il est à remarquer que cette loi a été établie par H. Hess indépendamment de la loi de la conservation de l'énergie et, de ce fait, elle avait à cette époque-là une importance pratique particulièrement grande. De nos jours, cette loi est considérée comme une conséquence logique du premier principe de la thermodynamique.

La loi de Hess permet de résoudre de nombreux problèmes pratiques et notamment de déterminer, à partir des effets thermiques connus de certaines réactions, les valeurs d'effets thermiques des réactions, dont les mesures expérimentales sont difficiles à réaliser.

Considérons un exemple. Soit à déterminer l'effet thermique de la combustion incomplète du carbone à pression constante

$$C+\frac{1}{2}O_2=CO+Q_p.$$

Supposons que nous connaissons les effets thermiques, à p = const = = 760 mm Hg = 101,325 kPa et à t = const = 25 °C, de deux autres réactions:

$$C+O_2=CO_2;\quad Q_p=-393\,785\ \text{kJ/kmole}\ (-94\,054\ \text{kcal/kmole});$$

$$CO+\frac{1}{2}O_2=CO_2;\quad Q_p=-283\,187\ \text{kJ/kmole}\ (-67\,638\ \text{kcal/kmole}).$$

Pour résoudre un tel problème, envisageons la transformation fermée à pression et à température constantes suivante:

$$\begin{array}{ccc} C+O_2 & \xrightarrow{Q_{p1}} & CO+\frac{1}{2}O_2 \\ \uparrow & & \downarrow \\ & \xleftarrow[Q_{p3}]{} CO_2 \xleftarrow[Q_{p2}]{} & \end{array}$$

D'après la loi de Hess, on a

$$Q_{p1}+Q_{p2}+Q_{p3}=0,$$

et l'effet thermique cherché est déterminé comme suit:

$$Q_{p1}=-Q_{p2}-Q_{p3}=283\,187-393\,785=$$
$$=110\,598\ \text{kJ/kmole de CO}\ (-26\,416\ \text{kcal/kmole de CO}).$$

De la loi de Hess découle toute une série de conséquences évidentes d'une portée pratique considérable, notamment:

1. L'effet thermique de la formation d'une combinaison chimique à partir des réactifs de départ ne dépend pas du procédé par lequel cette combinaison est obtenue. Il est aisé de voir que cette conséquence n'est qu'une autre forme du premier énoncé de la loi de Hess.

2. L'effet thermique de la réaction de décomposition d'une combinaison chimique jusqu'à des produits déterminés est numériquement égal et de signe contraire à l'effet thermique de la réaction de formation de cette combinaison à partir des produits de décomposition (cette proposition est parfois appelée loi de Lavoisier-Laplace).

3. La différence des effets thermiques de la transformation de deux systèmes différents en les mêmes produits de réaction est égale à l'effet thermique de la réaction de passage d'un système à l'autre. Ou, inversement, la différence des effets thermiques de la transformation de deux systèmes chimiques identiques en les différents produits de la réaction est égale à l'effet thermique du passage des produits de la réaction d'un système dans ceux de l'autre système. Vu que dans les tables thermochimiques on porte souvent les valeurs

des effets de formation (des chaleurs de formation) des substances à partir des corps simples dans une transformation isobare-isotherme dans les conditions dites normales ou standard (p = 760 mm Hg = = 101,325 kPa et t = 25 °C), la même conséquence de la loi de Hess peut être formulée comme suit : l'effet thermique de la réaction est égal à la somme algébrique des chaleurs de formation des produits de la réaction, déduction faite de la somme des chaleurs de formation des réactifs de départ, c'est-à-dire :

$$Q_p = \sum_{i=1}^{n} (Q_{p(i)\text{form}})_{\text{prod}} - \sum_{j=1}^{k} (Q_{p(j)\text{form}})_{\text{réactifs}}. \qquad (15\text{-}3)$$

Parfois, on indique dans ces tables les valeurs des effets thermiques de la combustion (des chaleurs de combustion) des substances, généralement dans une transformation isobare-isotherme, pour des conditions standard en supposant que la combustion est complète. Ceci étant, la troisième conséquence de la loi de Hess peut s'énoncer : l'effet thermique de la réaction est égal à la somme algébrique des chaleurs de combustion des réactifs de départ, déduction faite de la somme des chaleurs de combustion des produits de la réaction, c'est-à-dire :

$$Q_p = \sum_{j=1}^{k} (Q_{p(j)\text{comb}})_{\text{réactifs}} - \sum_{i=1}^{n} (Q_{p(i)\text{comb}})_{\text{prod}}. \qquad (15\text{-}4)$$

Considérons un exemple. Soit à déterminer l'effet thermique de la réaction de formation du chlorure d'ammonium à partir de l'ammoniac et du chlorure

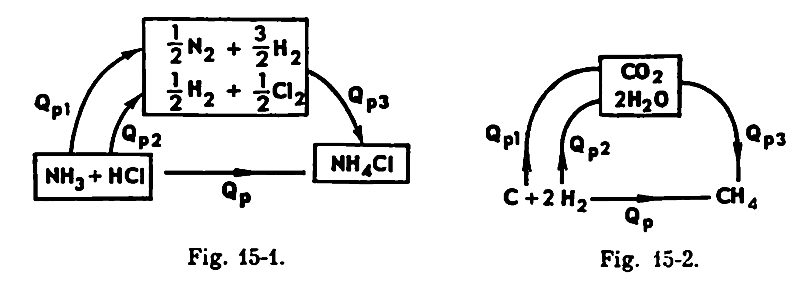


Fig. 15-1. Fig. 15-2.

d'hydrogène, les chaleurs de formation des trois composants de la réaction à partir des corps simples étant connues. La réaction

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl + Q_p,$$

pour laquelle on cherche la valeur de Q_p, peut être schématisée comme le montre la fig. 15-1.

D'après la loi de Hess

$$Q_p = Q_{p1} + Q_{p2} + Q_{p3},$$

mais

$$Q_{p1} = -(Q_{p\,\text{form}})_{NH_3}; \quad Q_{p2} = -(Q_{p\,\text{form}})_{HCl}; \quad Q_{p3} = (Q_{p\,\text{form}})_{NH_4Cl}$$

et, par conséquent,

$$Q_p = (Q_{p\ form})_{NH_4Cl} - (Q_{p\ form})_{NH_3} - (Q_{p\ form})_{HCl}.$$

Prenons un autre exemple. Connaissant les chaleurs de combustion de C, H_2 et CH_4, on demande de calculer l'effet thermique de la réaction de synthèse du méthane (fig. 15-2):

$$C + 2H_2 = CH_4 + Q_p.$$

En vertu de la loi de Hess

$$Q_p = Q_{p1} + Q_{p2} + Q_{p3},$$

mais, puisque

$$Q_{p1} = (Q_{p\ comb})_C; \quad Q_{p2} = (Q_{p\ comb})_{2H_2}; \quad Q_{p3} = -(Q_{p\ comb})_{CH_4},$$

on obtient

$$Q_p = (Q_{p\ comb})_C + (Q_{p\ comb})_{2H_2} - (Q_{p\ comb})_{CH_4}.$$

Ces deux exemples illustrent les conséquences qui découlent de la loi de Hess.

Dans le cas général, les effets thermiques Q_v et Q_p ont des valeurs différentes. Cette différence tient à ce qu'au cours de la transformation isobare-isotherme un travail de détente peut être produit. Bien entendu, le travail de détente ne sera non nul que dans le cas où le système subit une variation de volume. En pratique, un système parcourant une transformation à pression constante et à température constante ne subit une variation de volume qu'en cas de variation du nombre de moles des composants gazeux de la réaction.

Envisageons le cas où tous les corps réagissants ont des propriétés de gaz parfait. Supposons que le nombre total de moles des réactifs soit égal à $\nu_{réactifs}$ et le nombre total de moles des produits formés à ν_{prod}. La variation du nombre de moles au terme de la réaction s'exprime par $\Delta\nu = \nu_{prod} - \nu_{réactifs}$. De l'équation de Clapeyron (1-23) qui s'écrit pour ν moles de gaz parfait sous la forme

$$pV = \nu\mu RT, \tag{15-5}$$

V étant le volume occupé par ν moles, on déduit pour une réaction s'effectuant à $dT = 0$ et $dp = 0$:

$$L = p(V_2 - V_1) = \Delta\nu\mu RT, \tag{15-6}$$

les indices 1 et 2 indiquant respectivement les états avant et après la réaction. En posant $\mu R \approx 8{,}4$ kJ/(kmole·K) [2 kcal/kmole·K), on en déduit

$$L = 8{,}4\ \Delta\nu T\ [\text{kJ}]. \tag{15-7}$$

Puisque d'après les relations (2-39), (15-2) et (15-1)

$$Q_p = \Delta U + p(V_2 - V_1) = Q_v + L, \tag{15-8}$$

on obtient

$$Q_p - Q_v = 8{,}4\ \Delta\nu T\ [\text{kJ}]. \tag{15-9}$$

L'équation (15-9) est valable pour les composants gazeux de la réaction qui ont des propriétés de gaz parfait. La quantité $8{,}4\ \Delta\nu T$ peut être positive, négative ou nulle suivant que le nombre de moles des composants varie ou non ; s'il varie, elle dépend du mode de cette variation. Il est évident que pour $\Delta\nu > 0$, on a $Q_p > Q_v$; pour $\Delta\nu < 0$, $Q_p < Q_v$; pour $\Delta\nu = 0$, $Q_p = Q_v$.

Etudions maintenant la variation des effets thermiques de la réaction en fonction des paramètres caractérisant l'état du système. L'expérience montre que les effets thermiques des réactions dépendent des paramètres d'état du système et avant tout de la température. On arriverait à la même conclusion en procédant à partir de la définition des effets thermiques et du mode de variation des propriétés calorifiques en fonction de la température.

En effet, par définition, les effets thermiques Q_v et Q_p des réactions sont déterminés par la différence des énergies internes et des enthalpies correspondantes des produits réactifs et des produits formés. Nous savons que pour les gaz parfaits par exemple, l'énergie interne et l'enthalpie dépendent de la température. Cette dépendance est déterminée, pour une large part, par l'atomicité des molécules de gaz et il n'y a aucune raison de supposer que dans le cas général la variation de U et I en fonction de la température sera la même aussi bien pour les produits réactifs que pour les produits formés.

Abordons cette question de plus près. Etudions la variation de Q_p en fonction de la température pour une réaction entre des gaz parfaits. Il est évident que dans ce cas

$$Q_{p,\,T} = I_{\text{prod}} - I_{\text{réactifs}} = \int_0^T c_{p\ \text{prod}}\,dT + I_{0\ \text{prod}} - \int_0^T c_{p\ \text{réactifs}}\,dT - I_{0\ \text{réactifs}}, \qquad (15\text{-}10)$$

où les indices T et 0 se rapportent respectivement aux températures T et 0 K.

Puisque, par définition,

$$I_{0\ \text{prod}} - I_{0\ \text{réactifs}} = Q_{p0}, \qquad (15\text{-}11)$$

Q_{p0} étant l'effet thermique de la réaction pour $T = 0$ K, l'équation (15-10) peut s'écrire sous la forme :

$$Q_{p,\,T} = Q_{p0} + \left[\int_0^T c_{p\ \text{prod}}\,dT - \int_0^T c_{p\ \text{réactifs}}\,dT\right]. \qquad (15\text{-}12)$$

C'est le deuxième terme du second membre de cette dernière équation qui détermine la variation de Q_p en fonction de la température.

En écrivant l'équation de la réaction chimique sous sa forme générale :

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots = \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \ldots, \qquad (15\text{-}13)$$

où ν_1, ν_2, . . . sont les nombres stœchiométriques des corps initialement mis en présence, A_1, A_2, . . . les symboles chimiques des réactifs, ν'_1, ν''_2, . . . les nombres stœchiométriques des produits de la réaction et A'_1, A'_2, . . . les symboles chimiques des produits de la réaction, l'équation (15-12), qui donne l'effet thermique d'une réaction à pression et à température constantes, peut se mettre sous la forme

$$Q_p = Q_{p0} + \left[\sum_{i=1}^{n} \int_0^T \nu'_i c'_{pi} \, dT - \sum_{i=1}^{m} \int_0^T \nu_i c_{pi} \, dT \right], \qquad (15\text{-}14)$$

d'où l'on déduit *

$$\frac{dQ_p}{dT} = \sum_{i=1}^{n} \nu'_i c'_{pi} - \sum_{i=1}^{m} \nu_i c_{pi}. \qquad (15\text{-}15)$$

Cette dernière équation qui exprime la variation de Q_p en fonction de la température porte le nom d'*équation* ou de *formule de Kirchhoff*.

En reprenant les mêmes raisonnements pour $Q_v = Q_{\text{prod}} - Q_{\text{réactifs}}$, on obtiendrait

$$\frac{dQ_v}{dT} = \sum_{i=1}^{n} \nu'_i c'_{vi} - \sum_{i=1}^{m} \nu_i c_{vi}. \qquad (15\text{-}16)$$

Etant donné que les tables donnent généralement les valeurs des effets thermiques standard à t = 25 °C (T = 298,15 K), l'équation (15-14) peut être mise sous la forme plus commode :

$$Q_p = Q_{p,\,T=298,15} + \left[\sum_{i=1}^{n} \int_{T=298,15}^{T} \nu'_i c'_{pi} \, dT - \sum_{i=1}^{m} \int_{T=298,15}^{T} \nu_i c_{pi} \, dT \right]. \qquad (15\text{-}17)$$

On a une équation analogue pour l'effet thermique d'une réaction à volume et à température constants :

$$Q_v = Q_{v,\,T=298,15} + \left[\sum_{i=1}^{n} \int_{T=298,15}^{T} \nu'_i c'_{vi} \, dT - \sum_{i=1}^{m} \int_{T=298,15}^{T} \nu_i c_{vi} \, dT \right]. \qquad (15\text{-}18)$$

---

* Puisque pour un gaz parfait les grandeurs calorifiques ne dépendent que de la température, nous prenons ici la dérivée totale au lieu de la dérivée partielle : dans le cas considéré elles ne diffèrent pas l'une de l'autre.

Tableau 15-1

Effets thermiques standard Q_p de certaines réactions chimiques

Réaction	Q_p	
	kcal/kmole	kJ/kmole
$H_2 (g) = 2H (g)$	103 252	—432 295
$H_2 (g) + \frac{1}{2} O_2 (g) = H_2O (l)$	—68 315	—286 021
$\frac{1}{2} Cl_2 (g) + \frac{1}{2} H_2 (g) + 2O_2 (g) = HClO_4 (l)$	—8 300	—34 750
$\frac{1}{2} H_2 (g) + \frac{1}{2} Br_2 (l) = HBr (g)$	—8 670	—36 300
S (s. rhombique) $+ O_2 (g) = SO_2 (g)$	—70 960	—297 095
$Si (s) + O_2 (g) = SiO_2$ (s., α-quartz)	—217 720	—911 550
$Li (s) + H_2O (l) = LiOH (s) + \frac{1}{2} H_2 (g)$	—47 620	—199 375
$NH_3 (g) = N (g) + 3H (g)$	276 790	1 158 864
$N_2H_4 (g) = 2NH_2 (g)$	60 400	252 883
$2Al (s) + \frac{3}{2} O_2 (g) = Al_2O_3$ (s., corindon)	—400 400	—1 676 395

N o t e. Les lettres « g », « l » et « s » mises entre parenthèses indiquent respectivement l'état physique gazeux, liquide ou solide.

Le tableau 15-1 donne les valeurs des effets thermiques standard Q_p à p = 760 mm Hg = 101,325 kPa et t = 25 °C pour certaines réactions.

15-2. Equilibre chimique et deuxième principe de la thermodynamique

Le premier principe de la thermodynamique a servi de base pour l'établissement des équations des bilans énergétiques ; il a permis d'établir des relations importantes pour les effets thermiques des réactions. Maintenant, en partant du deuxième principe de la thermodynamique, nous allons définir des critères qui nous permettront de dire si les transformations chimiques qui nous intéressent sont réalisables. Nous avons déjà vu au chap. 3 que les transformations observées dans la nature ne se produisent d'une manière spontanée que dans un seul sens, la chaleur, par exemple, passe d'un corps sur un corps moins chaud, les gaz ont tendance à augmenter de volume, á diffuser, etc. Toutes les transformations spontanées, donc irréversibles, des systèmes isolés sont caractérisées par une augmentation d'entropie.

On se propose maintenant de déterminer les critères de transformations chimiques spontanées dans certaines conditions particulières.

Les expériences montrent que la réalisation et l'intensité des réactions chimiques dépendent de la nature chimique des corps réagissants, de leurs paramètres (avant tout de la température) et de leur quantité. La dépendance de l'intensité d'une réaction vis-à-vis de la quantité des corps initialement mis en jeu a conduit à cette conclusion (qui a été ensuite complètement justifiée par les expériences) que toute réaction chimique peut s'effectuer aussi bien dans un sens que dans le sens inverse ou, en d'autres termes, que toutes les réactions chimiques sont réversibles *. De plus, les transformations chimiques se produisent toujours dans les deux sens mais à des vitesses sensiblement différentes. Si la réaction

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots \rightleftharpoons \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \ldots \qquad (15\text{-}19)$$

s'effectue, à un instant donné, de la gauche vers la droite, cela signifie seulement que la quantité des produits de la réaction A_1', A_2' . . ., formés par unité de temps est plus grande que celle des produits initiaux A_1, A_2, . . . C'est pour cette raison que dans l'équation de la réaction on écrit le signe $\rightleftharpoons$ au lieu du signe d'égalité. A mesure que la quantité des produits A_1', A_2', . . . augmente et celle des produits A_1, A_2, . . . diminue, la vitesse totale de la réaction décroît de sorte que le système finira par arriver à un état d'équilibre dynamique; un observateur dirait qu'aucune réaction n'a lieu.

Un tel état est appelé équilibre chimique. Il est essentiel de remarquer qu'une réaction chimique ne va jamais jusqu'à la fin, c'est-à-dire jusqu'à la disparition complète d'au moins l'un des corps réagissants. Cela signifie qu'à l'état d'équilibre chimique, le mélange de corps réagissants comporte aussi bien les produits finals que les corps primitifs. En fait, dans de nombreux cas (mais pas toujours) et par exemple dans la réaction d'explosion du gaz tonnant:

$$2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O,$$

l'équilibre chimique est fortement déplacé dans un sens: la quantité des produits finals est très grande devant celle des produits initiaux, mais le principe demeure.

La proportion des corps réagissants à l'état d'équilibre chimique, ou la composition d'équilibre, dépend, pour une réaction donnée, dans une très grande mesure de la température et aussi des autres paramètres. Le sens de la réaction peut donc se modifier lorsque la température varie.

* La réversibilité chimique des réactions ne doit pas être confondue avec leur réversibilité thermodynamique. Cette dernière n'est caractéristique que d'une transformation parfaite qui a lieu dans les conditions d'un équilibre à la fois mécanique, thermique et chimique.

Nous avons vu plus haut que la condition la plus générale d'équilibre s'exprimait pour un système isolé par la relation

$$dS = 0; \quad S = S_{max}.$$

Or, cette condition d'équilibre qui est valable pour un système isolé ne peut servir de critère d'équilibre pour d'autres systèmes dont les conditions d'interaction avec le milieu extérieur sont différentes. Aussi avons-nous introduit plus haut la notion de fonction caractéristique dont la variation permet de juger du sens dans lequel se transforment les divers systèmes. Pour prévoir le sens d'une transformation dans les conditions données, il est nécessaire et suffisant de déterminer les valeurs de la fonction caractéristique correspondante.

Nous avons introduit les fonctions caractéristiques suivantes: l'énergie interne U qui constitue le critère d'équilibre pour les transformations qui évoluent à S = const et V = const; l'enthalpie I, pour S = const et p = const; l'énergie libre $F = U - TS$, pour T = const et V = const; le potentiel isobare-isotherme (l'enthalpie libre) $\Phi = I - TS$, pour T = const et p = const. Dans les conditions respectives imposées au système, toutes ces fonctions caractéristiques ont une valeur minimale à l'état d'équilibre et pour des transformations spontanées, hors d'équilibre, elles diminuent en tendant vers une valeur limite.

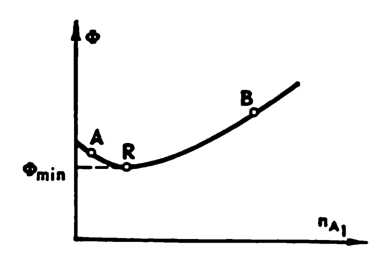


Fig. 15-3.

De ce qui précède il résulte que si pour un système pouvant subir une transformation isobare-isotherme, due à des modifications chimiques, on connaît les valeurs de Φ en fonction de la composition (par exemple, en fonction de la concentration d'une substance $A_1 - n_{A1}$, fig. 15-3), tous les autres états possibles du mélange de corps réagissants situés sur la courbe $\Phi = f(n_{A1})$ seront, pour une température donnée, des états hors d'équilibre, à l'exception de celui représenté par le point R qui correspond à Φ_{min}, et la réaction chimique s'effectuera avec une certaine vitesse jusqu'à l'instant où le système arrivera à l'état d'équilibre R caractérisé par la valeur minimale du potentiel isobare-isotherme. L'examen de la fig. 15-3 montre que si l'état du mélange de corps réagissants est caractérisé par le point A, la réaction

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots \rightleftarrows \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \ldots$$

se déroulera dans le sens de la flèche inférieure, de la droite vers la gauche (la quantité de la substance A_1 dans le mélange augmentera). Si l'état initial du mélange correspond au point B, la réaction se fera dans le sens de la flèche supérieure, de la gauche vers la droite (la quantité de la substance A_1 diminuera).

A noter que des quatre fonctions caractéristiques indiquées plus haut ce sont l'énergie libre F et l'enthalpie libre Φ qui présentent le plus grand intérêt pratique parce qu'elles sont les critères d'équilibre pour les transformations chimiques les plus importantes, savoir celles qui ont lieu à T = const et V = const ou à T = const et p = const. Rappelons qu'au paragraphe précédent nous avons étudié les effets thermiques Q_v et Q_p des réactions justement pour ce type de transformations.

Au lieu de l'enthalpie libre $\Phi = I - TS$ on utilise parfois sa dérivée appelée *potentiel thermodynamique de Planck* ou *fonction de Planck*:

$$\mathcal{P} = -\frac{\Phi}{T} = S - \frac{I}{T}. \qquad (15\text{-}20)$$

La détermination des valeurs numériques de F, Φ et $\mathcal{P}$ est traitée plus loin (voir par. 15-4).

Nous avons vu au par. 5-2 que la diminution de la fonction caractéristique dans une transformation thermodynamiquement réversible, pour laquelle cette fonction constitue le critère d'équilibre, est égale au travail total produit par le système, diminué du travail effectué contre les forces de pression extérieure. On sait qu'en mécanique le travail des forces appliquées en permanence est mesuré par la différence de potentiel de ces forces aux états initial et final du système, cette différence ne dépendant pas du chemin emprunté par la transformation. Par analogie avec la mécanique, les fonctions caractéristiques U, I, F et Φ sont appelées aussi potentiels thermodynamiques ou potentiels tout court.

Les potentiels thermodynamiques ont une grande importance pour la détermination d'une propriété dite *affinité chimique*. L'expérience montre qu'il y a des substances chimiques qui réagissent entre elles facilement et rapidement, d'autres difficilement, d'autres enfin pas du tout. Cette constatation a conduit à la notion d'affinité chimique qu'on peut définir comme l'aptitude des substances à entrer en action.

Comment mesurer cette affinité chimique? La réponse à cette question ne s'est pas avérée facile à donner. Tout d'abord, on a pensé que l'affinité chimique pouvait se déterminer par la vitesse de la réaction. Or, on a dû très vite renoncer à cette hypothèse, ne serait-ce que parce que la vitesse d'une réaction dépend non seulement des propriétés chimiques des corps réagissants et des paramètres pour lesquels s'effectue la réaction, mais aussi de la présence de catalyseurs, c'est-à-dire de substances capables de modifier sensiblement la vitesse de la réaction sans y participer. On a supposé par ailleurs que l'affinité chimique dépendait de l'effet thermique de la réaction. On a dû abandonner cette hypothèse aussi car dans les différentes réactions les effets thermiques peuvent avoir des signes opposés.

Finalement on a établi que l'affinité chimique se mesurait le mieux par la variation (la diminution) du potentiel thermodynamique par suite de la réaction. On voit donc qu'en chimie les fonctions caractéristiques (les potentiels thermodynamiques) ont une grande importance pratique. Le calcul des potentiels thermodynamiques permet de mesurer l'affinité chimique de diverses substances, d'établir la possibilité de réalisation d'une réaction chimique et ses limites (la composition d'équilibre) en fonction des conditions extérieures et, avant tout, de la température.

La différence entre les valeurs du potentiel thermodynamique correspondant à l'état initial et final d'un système donne, comme on a dit précédemment, la valeur du travail utile maximal, c'est-à-dire la valeur du travail obtenu dans une transformation thermodynamiquement réversible diminué du travail effectué contre les forces de pression extérieure. Le travail utile maximal peut être évalué de la façon suivante.

Envisageons un système évoluant à pression et à température constantes dont la fonction caractéristique est

$$\Phi = I - TS;$$

en vertu de (5-35) on a

$$S = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p,$$

et, par conséquent, le potentiel isobare-isotherme peut être représenté sous la forme

$$\Phi = I + T\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p. \tag{15-21}$$

Pour les états initial et final du système parcourant une transformation isobare-isotherme ($dp = 0$, $dT = 0$), on peut écrire

$$\Phi_1 = I_1 + T\left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial T}\right)_p, \tag{15-21a}$$

$$\Phi_2 = I_2 + T\left(\frac{\partial \Phi_2}{\partial T}\right)_p, \tag{15-21b}$$

d'où, compte tenu de (5-27), on déduit

$$L_{p,T} = \Phi_1 - \Phi_2 = I_1 - I_2 + T\left[\frac{\partial(\Phi_1 - \Phi_2)}{\partial T}\right]_p. \tag{15-22}$$

Puisque

$$I_1 - I_2 = -Q_p,$$

l'équation (15-22) peut se mettre sous la forme

$$L_{p,T} = -Q_p + T\left(\frac{\partial L_{p,T}}{\partial T}\right)_p. \tag{15-23}$$

Cette dernière équation qui peut s'écrire sous sa forme générale

$$L_x = -Q_x + T\left(\frac{\partial L_x}{\partial T}\right)_x, \tag{15-24}$$

est l'expression mathématique des deux principes fondamentaux de la thermodynamique et a une grande importance pour les calculs liés à l'équilibre chimique. Elle porte le nom d'*équation de Gibbs-Helmholtz.*

Dans le chapitre consacré à l'étude des changements de phase (voir par. 5-2) nous avons introduit la notion de potentiel chimique.

Pour les transformations s'accompagnant de modifications chimiques, le potentiel chimique a une importance particulièrement grande.

C'est ainsi que pour un système évoluant à pression et à température constantes, dont la composition n'est pas constante, on peut écrire

$$\Phi = f(p, T, M_1, M_2, \ldots), \tag{15-25}$$

où M_1, M_2, ... sont les nombres de moles des corps constituant le système; il est essentiel de noter que certaines substances peuvent être ajoutées au système ou en retirées sans que soit obligatoirement réalisée la condition

$$\sum_{i=1}^{n} M_i = \text{const.} \tag{15-26}$$

Il est évident que dans le cas général

$$d\Phi = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial p}\right)_{T,\,M_1,\,M_2,\,\ldots} dp + \left(\frac{\partial\Phi}{\partial p}\right)_{p,\,M_1,\,M_2,\,\ldots} dT + \\ + \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\partial\Phi}{\partial M_i}\right)_{p,\,T,\,M_j} dM_i, \tag{15-27}$$

où l'indice j indique la constance du nombre de moles de toutes les substances sauf celle M_i. La quantité

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial M_i}\right)_{p,\,T,\,M_j} = \varphi_i \tag{15-28}$$

est appelée potentiel chimique *.

Pour mettre en évidence le sens physique du potentiel chimique, rappelons que tout travail (mécanique, de compression ou de détente, chimique, etc.) s'exprime dans tous les cas par le produit d'une force généralisée par la variation d'une coordonnée généralisée. Par exemple, le travail mécanique a pour expression: $dL_m = f\,dl$, f étant la force (la force généralisée) et dl un déplacement élémentaire (la coordonnée généralisée); le travail de détente: $dL_{\text{dét}} = p\,dV$, p étant la pression (la force généralisée) et dV l'accroissement de volume (la coordonnée généralisée). Quant au travail chimique, il doit en principe s'exprimer par un produit de grandeurs de la même nature.

Nous savons que dans nue transformation réversible la variation d'une fonction caractéristique est de même sens que la variation de potentiel et est égale au travail maximal diminué du travail effec-

---

* Au par. 5-2 le potentiel chimique a été défini par la relation $\varphi = (\partial\Phi/\partial G)_{p,\,T}$, G étant la masse de la substance dans le système. Il est évident que la définition (15-28) est analogue à celle donnée au par. 5-2 parce que la quantité de substance dans le système peut être exprimée aussi bien par la masse que par le nombre de moles de cette substance.

tué contre les forces de pression extérieure. Appliquée à une transformation isobare-isotherme ($dp = 0$, $dT = 0$), l'équation (15-27) prend la forme:

$$d\Phi_{p,T} = \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial M_i}\right)_{p,T,M_j} dM_i = \sum_{i=1}^{n} \varphi_i \, dM_i. \tag{15-29}$$

D'après ce qui vient d'être dit, le potentiel chimique est la force généralisée et la variation du nombre de moles de la substance considérée la coordonnée généralisée.

Par un raisonnement analogue à celui développé plus haut et comme d'après ce qui vient d'être dit l'équation (5-61) prend la forme

$$\varphi_i = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial M_i}\right)_{p,T,M_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial M_i}\right)_{V,T,M_j} = \left(\frac{\partial I}{\partial M_i}\right)_{p,S,M_j} = \left(\frac{\partial U}{\partial M_i}\right)_{V,S,M_j},$$

on peut écrire:

$$dU_{V,S} = \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\partial U}{\partial M_i}\right)_{V,S,M_j} dM_i = \sum_{i=1}^{n} \varphi_i \, dM_i; \tag{15-30}$$

$$dI_{p,S} = \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\partial I}{\partial M_i}\right)_{p,S,M_j} dM_i = \sum_{i=1}^{n} \varphi_i \, dM_i; \tag{15-31}$$

$$dF_{T,V} = \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\partial F}{\partial M_i}\right)_{T,V,M_j} dM_i = \sum_{i=1}^{n} \varphi_i \, dM_i. \tag{15-32}$$

Rappelons que d'après l'équation (5-43)

$$\varphi = i - Ts.$$

15-3. Constante d'équilibre et degré de dissociation

Considérons le cas d'une réaction homogène de substances gazeuses assimilées à des gaz parfaits. Si les nombres stœchiométriques des gaz réagissants sont égaux à l'unité, l'équation de cette réaction s'écrit:

$$A_1 + A_2 + \ldots \underset{w_1}{\overset{w}{\rightleftarrows}} A_1' + A_2' + \ldots \tag{15-33}$$

Du point de vue de la théorie moléculaire la vitesse de cette réaction est proportionnelle au nombre de collisions entre les molécules, ce nombre étant d'autant plus grand que la concentration des corps est plus élevée. Donc, lorsque la réaction s'effectue de la gauche vers la droite, sa vitesse a pour expression:

$$w = K\,[A_1]\,[A_2]\,\ldots, \tag{15-34}$$

et lorsqu'elle se déroule dans le sens inverse,

$$w_1 = K_1 [A_1'] [A_2'] \ldots, \qquad (15\text{-}35)$$

où $[A_1]$, $[A_2]$, . . ., $[A_1']$, $[A_2']$, . . . sont les concentrations des produits réactifs et K et K_1 les constantes des vitesses des réactions qui dépendent de la nature chimique des substances, de la température, de la présence de catalyseurs et d'autres facteurs.

Les équations (15-34) et (15-35) traduisent la *loi d'action de masse* qui peut être énoncée ainsi : *l'action chimique d'une substance est proportionnelle à sa masse active* (*ou à sa concentration dans le cas d'une réaction homogène entre des gaz*).

Lorsque le système est en équilibre chimique, on a évidemment $w = w_1$ et, par conséquent,

$$K [A_1] [A_2] \ldots = K_1 [A_1'] [A_2'] \ldots, \qquad (15\text{-}36)$$

d'où

$$\frac{K_1}{K} = \frac{[A_1] [A_2] \ldots}{[A_1'] [A_2'] \ldots} = K_c. \qquad (15\text{-}37)$$

La grandeur K_c intervenant dans cette relation porte le nom de *constante d'équilibre* et dépend de la température pour une réaction donnée entre les gaz parfaits. Cette constante d'équilibre dont la valeur est déterminée soit expérimentalement, soit par le calcul est très importante en chimie.

Pour un cas plus général de la réaction (15-13)

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots \underset{w_1}{\overset{w}{\rightleftarrows}} \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \ldots,$$

les vitesses des réactions peuvent être déterminées par les équations

$$w = K [A_1]^{\nu_1} [A_2]^{\nu_2} \ldots \qquad (15\text{-}38)$$

et

$$w_1 = K_1 [A_1']^{\nu_1'} [A_2']^{\nu_2'} \ldots, \qquad (15\text{-}39)$$

puisque, du point de vue de la théorie moléculaire des gaz, on doit prendre en considération non seulement les collisions entre les molécules des différentes substances mais aussi les collisions entre les molécules d'une même substance qui commencent à jouer un rôle important. On obtient donc pour la constante d'équilibre l'expression suivante :

$$K_c = \frac{[A_1]^{\nu_1} [A_2]^{\nu_2} \ldots}{[A_1']^{\nu_1'} [A_2']^{\nu_2'} \ldots}. \qquad (15\text{-}40)$$

Cette dernière équation présente un caractère universel. Pour les mêmes conditions extérieures, la valeur de K_c est constante pour une réaction donnée.

Si dans le volume où se produit la réaction on ajoute une certaine quantité d'un seul ou de plusieurs corps réagissants ou si l'on change la température, l'équilibre chimique peut être rompu. Dans ce cas le système subit une nouvelle transformation chimique qui a tendance à le faire revenir à l'état d'équilibre, et qui obéit à la loi de le Chatelier-Brown : *toute modification d'un des facteurs de l'équilibre provoque un déplacement de la position du système dans le sens qui tend à atténuer l'effet de la cause perturbante.* Si l'on élève par exemple la température des corps réagissants, l'équilibre est déplacé dans le sens qui correspond à une absorption de chaleur. Si l'on augmente la quantité d'un des produits réactifs, on favorise la réaction qui va dans le sens de la diminution de ce produit.

Considérons une réaction entre des gaz parfaits s'effectuant sans changement du nombre de moles, par exemple la réaction de formation de l'hydrogène iodé :

$$H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI.$$

En désignant le nombre de moles de chaque réactif par M_i, nous pouvons écrire l'équation de Clapeyron pour chacun des corps réagissants :

$$p_i = \frac{M_i}{V}\mu RT = [A_i]\,\mu RT, \qquad (15\text{-}41)$$

où $[A_i]$ est le nombre de moles de la substance donnée dans l'unité de volume, c'est-à-dire la concentration molaire de cette substance. La constante d'équilibre de cette réaction a pour expression :

$$K_c = \frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2} = \frac{p_{H_2}p_{I_2}(\mu RT)^2}{p_{HI}^2(\mu RT)^2} = \frac{p_{H_2}p_{I_2}}{p_{HI}^2} = K_p, \qquad (15\text{-}42)$$

où p_{H_2}, p_{I_2}, p_{HI} sont les pressions partielles et K_p est la constante d'équilibre de la réaction, exprimée en fonction des pressions partielles des corps réagissants. De ce qui précède il résulte que pour une réaction entre des gaz parfaits s'effectuant sans changement du nombre de moles on a $K_p = K_c$.

Envisageons maintenant le cas le plus général, à savoir une réaction du type

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots \rightleftarrows \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \ldots$$

pour $\nu_1' + \nu_2' + \ldots - \nu_1 - \nu_2 - \ldots = \Delta\nu$, $\Delta\nu$ étant la variation du nombre de moles des corps réagissants lorsque la réaction s'effectue de la gauche vers la droite. Etant donné que la concentration molaire du corps réagissant peut être encore représentée sous la forme

$$[A_i] = \frac{p_i}{\mu RT}, \qquad (15\text{-}41a)$$

on a

$$K_c = \frac{[A_1]^{\nu_1}[A_2]^{\nu_2}\dots}{[A_1']^{\nu_1'}[A_2']^{\nu_2'}\dots} = \frac{p_{A_1}^{\nu_1}p_{A_2}^{\nu_2}\dots}{p_{A_1'}^{\nu_1'}p_{A_2'}^{\nu_2'}\dots}(\mu RT)^{\Delta\nu}, \qquad (15\text{-}42a)$$

d'où

$$K_c = K_p(\mu RT)^{\Delta\nu}. \qquad (15\text{-}43)$$

En pratique, pour calculer des réactions entre les gaz, on utilise bien souvent la constante d'équilibre K_p parce que dans de nombreux cas la composition du mélange est donnée en fractions molaires des corps réagissants qui sont proportionnelles à leurs pressions partielles. Cependant les constantes d'équilibre peuvent prendre des valeurs différentes pour les mêmes réactions et les mêmes conditions extérieures. Cela tient au fait que dans les expressions donnant les constantes d'équilibre on fait intervenir au numérateur les produits des concentrations (ou des pressions partielles) des réactifs, avec des exposants correspondants, et au dénominateur les mêmes produits des concentrations des produits de la réaction; c'est que nous avons fait nous-mêmes. Dans certains cas, on prend des rapports inverses.

En chimie, on utilise souvent la notion de dissociation, c'est-à-dire de décomposition partielle ou complète des composés chimiques. C'est ainsi que la réaction

$$2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4,$$

qui s'effectue de la droite vers la gauche est une réaction de dissociation de N_2O_4.

Par degré de dissociation α on entend le rapport du nombre de moles dissociées au nombre total M_0 de moles de ce corps réagissant.

Il en résulte qu'à l'état d'équilibre le nombre total de moles M du mélange dans le cas de la réaction de décomposition de N_2O_4 aura pour expression:

$$M = (1-\alpha)M_0 + 2\alpha M_0 = (1+\alpha)M_0, \qquad (15\text{-}44)$$

où $(1-\alpha)M_0$ est le nombre de moles de N_2O_4 et $2\alpha M_0$ le nombre de moles de NO_2.

L'équation (15-44) est valable pour toutes les réactions à la suite desquelles 1 mole de produit de départ se décompose en 2 moles de produits de dissociation.

Afin d'établir la relation qui existe entre les constantes d'équilibre et le degré de dissociation, exprimons les concentrations des corps réagissants par le degré de dissociation, en utilisant, comme précédemment, l'exemple du tétra-oxyde d'azote. De ce qui pré-

cède il découle de toute évidence

$$[N_2O_4]=\frac{(1-\alpha)M_0}{V}$$

et

$$[NO_2]=\frac{2\alpha M_0}{V},$$

V étant le volume total du mélange.

On a donc

$$K_c=\frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}=\frac{4\alpha^2M_0^2}{V^2}\frac{V}{(1-\alpha)M_0}=\frac{4\alpha^2}{1-\alpha}\frac{M_0}{V} \qquad (15\text{-}45)$$

De l'équation de Clapeyron

$$pV=M_0(1+\alpha)\mu RT \qquad (15\text{-}46)$$

on déduit

$$\frac{M_0}{V}=\frac{p}{(1+\alpha)\mu RT}. \qquad (15\text{-}47)$$

En portant cette valeur de M_0/V dans l'équation (15-45), il vient

$$K_c=\frac{4\alpha^2}{1-\alpha}\frac{M_0}{V}=\frac{4\alpha^2p}{(1-\alpha^2)}\frac{1}{\mu RT}. \qquad (15\text{-}48)$$

Puisque d'après l'équation (15-43) on a

$$K_c=K_p(\mu RT)^{\Delta\nu}$$

et $\Delta\nu$ est, dans le cas considéré, égal à -1, on obtient:

$$K_p=\frac{4\alpha^2p}{1-\alpha^2}. \qquad (15\text{-}49)$$

Il est essentiel de noter que dans les réactions entre les gaz parfaits du type considéré (c'est-à-dire lorsque 1 mole du produit de départ se décompose en 2 moles), l'augmentation de la pression à température constante et, par conséquent, pour des valeurs inchangées de K_c et K_p, entraîne, comme il découle de l'équation (15-49), une diminution du degré de dissociation α. On obtiendrait le même résultat à partir de la loi de Le Chatelier-Brown. En effet, l'augmentation de la pression dans le système doit, en vertu de cette loi, déplacer l'équilibre dans le sens de la diminution de la pression. Mais cela ne peut se produire qu'à la condition que le degré de dissociation diminue, puisque dans ce dernier cas le nombre de moles du mélange décroît, ce qui doit entraîner, à température constante, une diminution de la pression dans le système.

La relation entre K_p et α dépend du type de réaction. En appliquant la méthode utilisée plus haut, on peut obtenir sans difficulté des équations liant K_p et α pour les divers types de réactions. Cidessous nous donnons les équations pour les plus importantes réactions:

1. **Réaction du type**

$$X + X \rightleftarrows X_2, \qquad (15\text{-}50)$$

déjà étudiée plus haut, par exemple $2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$, $2N \rightleftarrows N_2$:

$$K_p = \frac{4\alpha^2 p}{1-\alpha^2}. \qquad (15\text{-}50a)$$

2. **Réaction du type**

$$X + Y \rightleftarrows XY, \qquad (15\text{-}51)$$

par exemple $NH_3 + HCl \rightleftarrows NH_4Cl$, $N + O \rightleftarrows NO$:

$$K_p = \frac{\alpha^2 p}{1-\alpha^2}. \qquad (15\text{-}52)$$

3. **Réaction du type**

$$2XY + X_2 \rightleftarrows 2X_2Y, \qquad (15\text{-}53)$$

par exemple $2CO + O_2 \rightleftarrows 2CO_2$, $2OH + H_2 \rightleftarrows 2H_2O$, $2H_2 + O_2 \rightleftarrows$ $\rightleftarrows 2H_2O$:

$$K_p = \frac{\alpha^3 p}{(1-\alpha)^2 (2+\alpha)}. \qquad (15\text{-}54)$$

4. **Réaction du type**

$$X_2 + Y_2 \rightleftarrows 2XY, \qquad (15\text{-}55)$$

par exemple $Cl_2 + H_2 \rightleftarrows 2HCl$, $H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI$:

$$K_p = K_c = \frac{\alpha^2}{4(1-\alpha^2)}. \qquad (15\text{-}56)$$

5. **Réaction du type**

$$A + X_2 \rightleftarrows AX_2, \qquad (15\text{-}57)$$

où A est le symbole du corps simple à l'état solide; dans ce cas, la réaction envisagée est une réaction hétérogène, la valeur de la concentration du corps réagissant solide est considérée comme constante et, de ce fait, les constantes d'équilibre n'interviennent pas dans l'équation. Un exemple d'une telle réaction est fourni par la réaction $C + O_2 \rightleftarrows CO_2$:

$$K_p = K_c = \frac{\alpha}{1-\alpha}. \qquad (15\text{-}58)$$

6. **Réaction du type**

$$A + AX_2 \rightleftarrows 2AX, \qquad (15\text{-}59)$$

par exemple $C + CO_2 \rightleftarrows 2CO$:

$$K_p = \frac{\alpha(2-\alpha)}{4p(1-\alpha^2)}. \qquad (15\text{-}60)$$

Dissociation des gaz diatomiques. Pour résoudre certains problèmes techniques importantes il importe parfois d'étudier les propriétés des gaz diatomiques dissociables (tels que l'hydrogène, l'oxygène, l'azote et autres). Aux pres-

sions peu élevées, les constituants du mélange (les gaz monoatomique et diatomique) peuvent être considérés comme des gaz parfaits. La constante d'équilibre K_p pour la réaction de dissociation que nous avons déjà étudiée plus haut est déterminée par l'équation (15-49). Cette équation peut être transcrite sous la forme

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_p}{K_p + 4p}}. \tag{15-61}$$

Les relations permettant de calculer la valeur de K_p seront obtenues un peu plus loin [voir équation (15-107)]. Après avoir calculé les valeurs de K_p pour diverses valeurs de p et T, on peut déterminer, au moyen de l'équation (15-61), la variation de α directement en fonction de la pression et de la température et, donc, la composition du mélange.

Connaissant la composition du mélange, on peut déterminer les propriétés thermodynamiques principales de ce mélange. L'enthalpie molaire du gaz parfait dissociable examiné a pour expression

$$I_{\text{mél}} = N_1 I_1 + N_2 I_2, \tag{15-62}$$

où I_1 et I_2 sont les enthalpies molaires des constituants du mélange (respectivement du gaz monoatomique et du gaz diatomique) à l'état de gaz parfait et N_1 et N_2 les fractions molaires des constituants du mélange. Rappelons que la fraction molaire N_i d'un constituant du mélange est donnée par l'équation (1-39)

$$N_i = \frac{M_i}{M},$$

où M_i et M sont les nombres de moles respectivement du i-ième constituant du mélange et du mélange tout entier. Puisque, comme nous l'avons vu plus haut, pour une réaction analogue [voir l'équation (15-44)] on a $M_1 = (1 - \alpha) M_0$, $M_2 = 2\alpha M_0$ et $M = (1 + \alpha) M_0$, M_0 étant la quantité initiale exprimée en moles (avant la dissociation) du corps réagissant, il est évident que

$$N_1 = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} \quad \text{et} \quad N_2 = \frac{2\alpha}{1+\alpha}. \tag{15-63}$$

En vertu de l'équation (1-55), la masse moléculaire apparente du mélange considéré d'un gaz monoatomique et d'un gaz diatomique est

$$\mu_{\text{mél}} = N_1 \mu_1 + N_2 \mu_2. \tag{15-64}$$

En tenant compte de la relation (15-63) et du fait que

$$\mu_2 = 2\mu_1 \tag{15-65}$$

(une molécule se dissocie en deux atomes), on obtient de (15-64) pour le mélange considéré :

$$\mu_{\text{mél}} = \frac{2\mu_1}{1+\alpha}. \tag{15-66}$$

L'effet thermique d'une réaction de dissociation à température et pression constantes (cet effet s'appelle chaleur de dissociation Q_p^{diss}) est donné par la relation évidente :

$$Q_p^{\text{diss}} = 2I_1 - I_2. \tag{15-67}$$

En tenant compte de (15-63), (15-66) et (15-67), on déduit de (15-62) la relation suivante exprimant l'enthalpie spécifique ($i_{\text{mél}} = I_{\text{mél}}/\mu_{\text{mél}}$) du gaz dissociable considéré :

$$i_{\text{mél}} = \frac{I_1 - \frac{1-\alpha}{2} Q_p^{\text{diss}}}{\mu_1} = i_1 - \frac{1-\alpha}{2\mu_1} Q_p^{\text{diss}}. \tag{15-68}$$

En dérivant la quantité $i_{\text{mél}}$ par rapport à la température pour T = const et en tenant compte du fait que d'après la loi de Kirchhoff *

$$\frac{dQ_p^{\text{diss}}}{dT} = 2\mu c_{p1} - \mu c_{p2}, \tag{15-69}$$

on déduit de (15-68) la relation suivante pour la chaleur spécifique du gaz dissociable :

$$c_p^{\text{mél}} = \alpha c_{p1} + (1-\alpha) c_{p2} + \frac{Q_p^{\text{diss}}}{2\mu_1} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T_p} \right). \tag{15-70}$$

L'examen de cette relation montre que la chaleur spécifique c_p du mélange de gaz chimiquement réagissants, que nous étudions, diffère de la chaleur spécifique c_p du mélange de gaz parfaits non réagissants de la quantité exprimée par le dernier terme au second membre de l'équation (15-70). Ce terme s'appelle apport chimique à la chaleur spécifique. La négligeance de cet apport peut fausser les calculs relatifs à la chaleur spécifique d'un tel mélange.

Puisque dans le graphe $\alpha = f(p, T)$ les isobares présentent un point d'inflexion (on le voit sur la fig. 15-4, par exemple), il est évident qu'en ce point la quantité $(\partial\alpha/\partial T)_p$ figurant dans l'équation (15-70) passe par un maximum. Il est clair que dans le domaine de températures, où cette quantité a un maximum, le processus de dissociation est le plus intense. Respectivement, dans ce domaine de températures, les isobares dans le diagramme i-T du gaz dissociable ont un point d'inflexion et, d'après l'équation (15-70), les isobares de la chaleur spécifique c_p ont des maximums.

Nous avons déjà dit qu'aux pressions peu élevées un gaz dissociable pouvait être considéré comme un mélange de gaz parfaits chimiquement réagissants. Il convient de souligner que bien que chacun des constituants du mélange soit alors un gaz parfait (dont l'enthalpie et la chaleur spécifique, par exemple, ne dépendent pas de la pression), le système tout entier se comporte comme un gaz réel (et en particulier l'enthalpie et la chaleur spécifique c_p du mélange dépendent de la pression). Il est évident que le « degré d'imperfection » d'un tel mélange sera d'autant plus élevé que l'effet thermique de la réaction de dissociation sera plus grand. Le fait qu'un mélange de gaz parfaits réagissants possède certaines propriétés des gaz réels ne doit pas nous étonner parce qu'il existe une certaine analogie entre un tel système et un gaz réel, autrement dit, il existe une certaine analogie entre la dissociation des molécules et la désagrégation des ensembles intermoléculaires (des associations).

Ionisation thermique. Equation de Saha. Dans les installations et appareils modernes fonctionnant aux températures élevées on a de plus en plus souvent affaire à des substances se trouvant à l'état de plasma.

Aux températures élevées, un gaz monoatomique subit une ionisation thermique qui se traduit par une perte d'électrons gravitant sur la couche externe. A la suite de cette transformation il se forme un mélange d'électrons chargés négativement, d'ions chargés positivement et d'atomes électriquement neutres. Comme nous l'avons vu chap. 12, ce mélange de particules électriquement

* A la différence de l'équation (15-5), qui exprime la loi de Kirchhoff, l'équation (15-69) fait intervenir les chaleurs spécifiques molaires parce que, comme il découle de (15-67), Q_p^{diss} est ici la chaleur molaire de dissociation.

chargées et de particules neutres est conducteur d'électricité. La composition de ce mélange est déterminée par la pression et la température du mélange.

Il est à remarquer que l'ionisation thermique peut être considérée comme une réaction chimique. C'est ainsi que la réaction de l'ionisation unique * (arrachement d'un seul électron à l'atome) peut s'écrire sous la forme:

$$A \rightleftarrows A^{+} + e, \tag{15-71}$$

où le symbole A désigne un atome neutre, e un électron libre et A^{+} un ion chargé positivement. Comme toute autre réaction chimique, la réaction d'ionisation s'effectue dans deux sens. La transformation inverse de l'ionisation, c'est-à-dire la formation d'un atome électriquement neutre à partir d'un ion et d'un électron, s'appelle recombinaison.

La réaction d'ionisation est caractérisée par le degré d'ionisation dont la notion est introduite comme celle du degré de dissociation. On désigne par degré d'ionisation unique α le rapport du nombre de moles ionisées (ions et électrons) au nombre total M_0 de moles du gaz neutre pris au départ.

L'équation exprimant la variation du degré d'ionisation unique d'un gaz monoatomique en fonction de la valeur de la constante d'équilibre K_p (pour des pressions peu élevées, lorsqu'on peut considérer le plasma comme un gaz parfait) peut être obtenue par la méthode habituelle à l'aide de la loi d'action de masse.

Il est clair que pour la réaction d'ionisation unique (15-71), le nombre total de moles du mélange à l'état d'équilibre s'exprime par:

$$M = (1 - \alpha) M_0 + \alpha M_0 + \alpha M_0 = (1 + \alpha) M_0, \tag{15-72}$$

où $(1 - \alpha) M_0$ est le nombre de moles du gaz neutre et αM_0 le nombre de moles des ions égal au nombre de moles des électrons libres.

Les concentrations molaires des composants de la réaction d'ionisation unique (15-71) sont déterminées par les relations évidentes suivantes:

$$[A] = \frac{(1-\alpha) M_0}{V} \quad \text{et} \quad [A^{+}] = [e] = \frac{\alpha M_0}{V}, \tag{15-73}$$

V étant le volume total du plasma.

De l'équation de Clapeyron pour le mélange considéré à l'état d'équilibre

$$pV = (1 + \alpha) M_0 \mu R T \tag{15-74}$$

on obtient:

$$\frac{M_0}{V} = \frac{p}{1+\alpha} \frac{1}{\mu R T}. \tag{15-75}$$

En vertu des équations (15-70) et (15-73), la relation donnant la constante d'équilibre K_c pour la réaction d'ionisation s'écrira sous la forme

$$K_c = \frac{[A]}{[A^{+}]\,[e]} = \frac{1-\alpha}{\alpha^2} \frac{V}{M_0}, \tag{15-76}$$

d'où, compte tenu de (15-75), il vient

$$K_c = \frac{1-\alpha^2}{\alpha^2 p} \mu R T. \tag{15-77}$$

---

* L'arrachement d'un deuxième électron (ionisation double) commence pratiquement aux températures pour lesquelles se termine l'ionisation unique (c'est-à-dire une fois que tous les atomes sont ionisés). Cette température est généralement très élevée; pour l'argon, par exemple, l'ionisation unique cesse aux températures de l'ordre de 20 000 K. L'arrachement des électrons suivants se produit pour des températures encore plus élevées.

La variation du nombre de moles des composants de la réaction (15-71), lorsqu'elle s'effectue de la gauche vers la droite, est égale à $\Delta\nu = \nu_1' + \nu_2' + \ldots$ $\ldots - \nu_1 - \nu_2 \ldots$ Pour la réaction considérée, $\nu_1 = 1$, $\nu_1' = 1$, $\nu_2' = 1$ et donc $\Delta\nu = 1$. De l'équation (15-43) on déduit

$$K_p = \frac{K_c}{\mu RT}. \tag{15-78}$$

Des relations (15-77) et (15-78), il découle de toute évidence pour la réaction d'ionisation :

$$K_p = \frac{1-\alpha^2}{\alpha^2 p} \tag{15-79}$$

et, par conséquent,

$$\alpha = \frac{1}{\sqrt{1+pK_p}}; \tag{15-80}$$

ceci est la variation du degré d'ionisation en fonction de la constante d'équilibre K_p pour cette réaction.

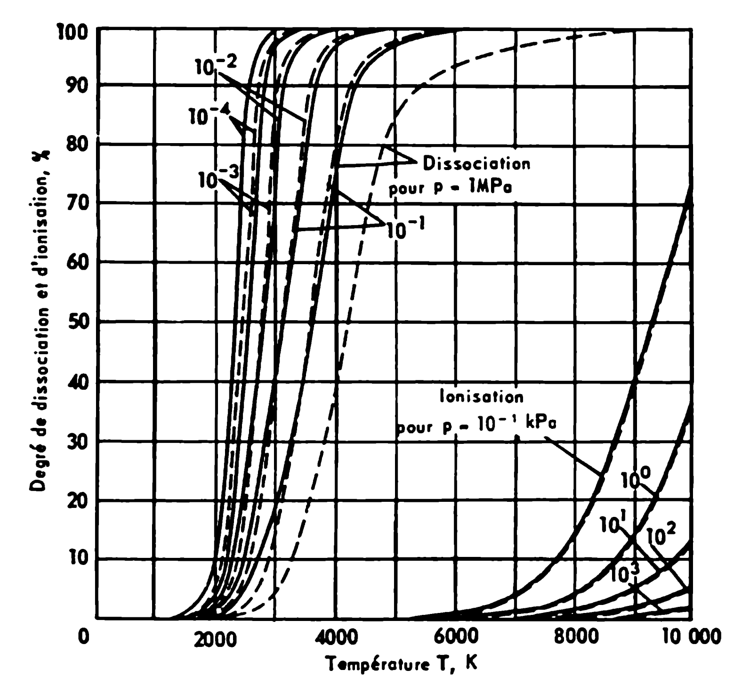


Fig. 15-4.

Après avoir calculé la valeur de K_p (nous avons déjà dit que les relations permettant le calcul de K_p seront données plus loin) on peut ramener l'équation (15-80) à la forme $\alpha = f(p, T)$. Les calculs montrent que dans ce cas l'équation (15-80) devient

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} p = CT^{\frac{5}{2}} e^{-\frac{U_i}{kT}}, \tag{15-81}$$

où U_i est l'énergie d'ionisation du gaz donné (en d autres termes, l'effet thermique de la réaction d'ionisation) ; k la constante de Boltzmann et C une constante. La relation (15-81) exprimant le degré d'ionisation unique α en fonction de la température et de la pression porte le nom d'équation de Saha (du nom du physicien indien M. Saha qui a obtenu cette équation en 1920).

La constante C ne peut pas être déterminée par une voie purement thermodynamique ; cette constante, calculée par des méthodes de physique statistique, a pour valeur

$$C=\frac{Z_i Z_e}{Z_a}\left(\frac{2\pi m_e}{h^2}\right)^{3/2} k^{5/2}, \qquad (15\text{-}82)$$

où m_e est la masse de l'électron ; h la constante de Planck ($h = 6{,}62\cdot10^{-34}$ J/s) ; Z_i, Z_e et Z_a des sommes dites statistiques d'après les états respectivement pour les ions, les électrons et les atomes neutres ($Z_e = 2$, le calcul des quantités Z_i et Z_a est plus compliqué). Il convient de remarquer que la valeur de C n'est constante que dans le cas où l'on néglige la variation des chaleurs spécifiques des composants de la réaction en fonction de la température. Un calcul plus précis, tenant compte de la variation des chaleurs spécifiques avec la température, montre que C dépend aussi de la température [dans ce dernier cas, les valeurs de Z_i et Z_a intervenant dans l'équation (15-82) dépendent de la température].

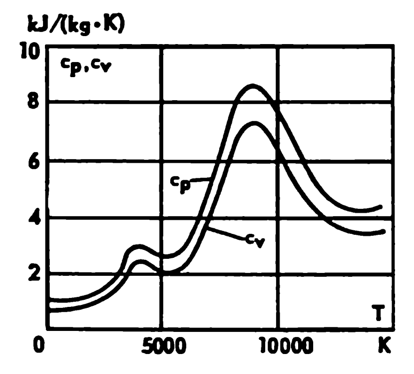


Fig. 15-5.

Les variations du degré d'ionisation α en fonction de la température et de la pression sont illustrées par le graphe de la fig. 15-4, qui donne (dans la partie de droite) les valeurs de α pour la vapeur d'eau (en traits continus) et pour l'hydrogène (en traitillés) sur les différentes isobares. L'examen de ce graphe, sur lequel on a aussi tracé les courbes de variation du degré de dissociation en fonction de p et T, montre que sur les isobares correspondantes l'ionisation ne commence pratiquement qu'aux températures pour lesquelles la dissociation du gaz se termine (c'est-à-dire une fois que le gaz est complètement dissocié).

Comme dans le cas de la dissociation, lorsque l'ionisation s'effectue dans le domaine de températures pour lequel la dissociation est la plus intense [c'est-à-dire dans la région du point d'inflexion de l'isobare $\alpha = f(p, T)$, où la quantité $(\partial\alpha/\partial T)_p$ a donc un maximum], la chaleur spécifique du plasma passe par maximum.

Ainsi, lorsque la température du gaz s'élève, sa chaleur spécifique passe tout d'abord par un maximum dû à la dissociation et ensuite par un maximum déterminé par l'ionisation unique *. Sur la fig. 15-5, qui représente les variations des chaleurs spécifiques c_p et c_v de l'air en fonction de la température (pour une densité standard) on peut voir les maximums des chaleurs spécifiques dus à la dissociation et à l'ionisation.

On étudie les propriétés thermodynamiques du plasma (pour le cas de l'ionisation thermique unique aux basses pressions) à l'aide de l'équation d'état (15-74) dans laquelle α est déterminé au moyen de l'équation de Saha. L'étude des propriétés du plasma aux pressions élevées (c'est-à-dire du plasma dit dense) est un problème plus délicat à résoudre.

---

* L'ionisation d'ordre plus élevé entraîne aussi l'apparition de maximums de la chaleur spécifique.

Nous avons vu plus haut que l'équilibre chimique était caractérisé par deux facteurs: le minimum de la fonction caractéristique correspondante et la constante d'équilibre. Nous avons étudié ces deux critères d'équilibre indépendamment l'un de l'autre, mais on peut supposer qu'il existe une relation bien déterminée entre eux.

Pour lier ces deux facteurs d'équilibre qui sont les plus importants, utilisons la méthode proposée par le chimiste hollandais J. Van't Hoff pour une réaction thermodynamiquement réversible entre des gaz parfaits:

$$2H_2 + O_2 \rightleftarrows 2H_2O.$$

Soit le dispositif suivant (fig. 15-6): des récipients *A*, *B* et *D* renferment les substances pures H_2, O_2 et H_2O sous des pressions respectives de P_{H_2}, P_{O_2} et P_{H_2O} et des concentrations c_{H_2}, c_{O_2} et

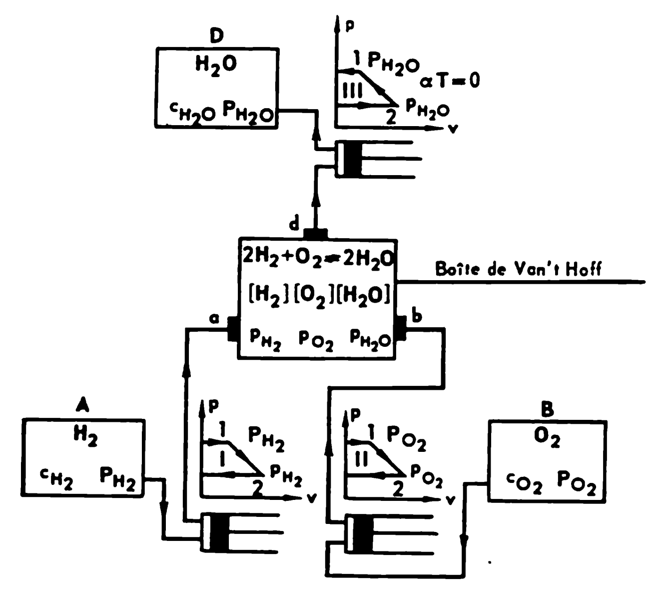


Fig. 15-6.

c_{H_2O}. Dans le cas général, ces pressions et ces concentrations ne sont pas celles d'équilibre pour la réaction considérée.

En outre, le dispositif comporte un récipient muni de trois parois semi-perméables qu'on appelle parfois boîte (vase) de Van't Hoff. La paroi *a* ne laisse passer que l'hydrogène, la paroi *b* que l'oxygène et la paroi *d* que la vapeur d'eau. Dans la boîte de Van't Hoff l'hydrogène, l'oxygène et la vapeur d'eau sont à l'état d'équilibre pour les pressions p_{H_2}, p_{O_2} et p_{H_2O} et les concentrations $[H_2]$, $[O_2]$ et $[H_2O]$ correspondant à cet état d'équilibre.

Si, sans troubler l'état d'équilibre dans la boîte de Van't Hoff, on y introduit des portions très petites de H_2 et O_2 dont les paramètres correspondent à ceux des constituants du mélange et qu'on retire H_2O, on peut imaginer une réaction thermodynamiquement réversible. Le dispositif envisagé doit, en outre, comporter trois cylindres avec des pistons permettant de réaliser une compression (ou une détente) réversible des composants de la réaction.

Imaginons la transformation intégrale suivante, thermodynamiquement réversible, évoluant à température et volume constants du système : on introduit dans la boîte de Van't Hoff de façon réversible (par petites portions) 2 moles de H_2 et 1 mole de O_2 et on en retire 2 moles de H_2O. Les volumes des récipients A, B et D sont choisis assez grands pour que les pressions et les concentrations des gaz hors d'équilibre puissent être considérées comme constantes *.

Dans ce cas, il est évidemment nécessaire d'effectuer une détente isotherme réversible de deux moles de H_2 et d'une mole de O_2 depuis les pressions initiales p_{H_2} et p_{O_2} jusqu'aux pressions finales p_{H_2} et p_{O_2} et la compression de deux moles de H_2O de la pression p_{H_2O} jusqu'à la pression p_{H_2O}. La quantité de travail L obtenue par suite de cette opération sera égale à la somme algébrique des trois travaux correspondant aux trois transformations. Ce sera le travail maximal (toutes les transformations sont thermodynamiquement réversibles) qui ne comprendra pas le travail contre les forces de pression extérieure (le volume total du système reste inchangé et les pistons reviennent à leurs positions de départ), que nous désignons par $L_{V,\,T}$. Il est égal à la diminution de l'énergie libre du système.

On a donc

$$L_{V,\,T} = \Sigma L = L_{\mathrm{I}} + L_{\mathrm{II}} + L_{\mathrm{III}}, \tag{15-83}$$

où (voir fig. 15-6)

$$L_{\mathrm{I}} = -\int_1^2 V\,dp = \int_2^1 V\,dp = 2\mu RT \ln \frac{p_{H_2}}{p_{H_2}}. \tag{15-84}$$

Puisque les pressions sont proportionnelles aux concentrations, on a

$$L_{\mathrm{I}} = 2\mu RT \ln \frac{c_{H_2}}{[H_2]} = \mu RT \ln \frac{c_{H_2}^2}{[H_2]^2}. \tag{15-85}$$

Par analogie (voir fig. 15-6), on obtient sans difficulté :

$$L_{\mathrm{II}} = \mu RT \ln \frac{p_{O_2}}{p_{O_2}} = \mu RT \ln \frac{c_{O_2}}{[O_2]} \tag{15-86}$$

et

$$L_{\mathrm{III}} = -2\mu RT \ln \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2O}} = -\mu RT \ln \frac{c_{H_2}^2}{[H_2O]^2}. \tag{15-87}$$

* Cette condition n'est pas obligatoire, elle n'est imposée que pour simplifier les raisonnements ultérieurs.

Dès lors:

$$L_{V,T}=L_{I}+L_{II}+L_{III}=\mu RT\left(\ln\frac{c_{H_2}^2}{[H_2]^2}+\ln\frac{c_{O_2}}{[O_2]}-\ln\frac{c_{H_2O}^2}{[H_2O]^2}\right)=$$

$$=\mu RT\ln\frac{c_{H_2}^2c_{O_2}[H_2O]^2}{c_{H_2O}^2[H_2]^2[O_2]}=\mu RT\left(\ln\frac{c_{H_2}^2c_{O_2}}{c_{H_2O}^2}-\ln\frac{[H_2]^2[O_2]}{[H_2O]^2}\right). \quad (15\text{-}88)$$

Ensuite, puisqu' en vertu de l'équation (15-40)

$$K_c=\frac{[H_2]^2[O_2]}{[H_2O]^2},$$

l'équation (15-88) peut s'écrire sous la forme

$$L_{V,T}=\mu RT\left(\ln\frac{c_{H_2}^2c_{O_2}}{c_{H_2O}^2}-\ln K_c\right). \quad (15\text{-}89)$$

Il importe de remarquer que les raisonnements précédents permettent de conclure, indépendamment du concept de vitesse de réaction admise dans la théorie moléculaire, que

$$K_c=\frac{[H_2]^2[O_2]}{[H_2O]^2}$$

pour une réaction donnée s'effectuant dans des conditions déterminées est une constante parce que le travail obtenu dans une transformation réversible est toujours constant pour des conditions données.

Pour le cas général de la réaction chimique

$$\nu_1A_1+\nu_2A_2+\ldots\rightleftharpoons\nu_1'A_1'+\nu_2'A_2'+\ldots$$

l'équation (15-89) peut être écrite sous la forme

$$L_{V,T}=\mu RT\left[\ln\frac{c_{A_1}^{\nu_1}c_{A_2}^{\nu_2}\ldots}{c_{A_1'}^{\nu_1'}c_{A_2'}^{\nu_2'}\ldots}-\ln K_c\right] \quad (15\text{-}90)$$

ou, ce qui revient au même,

$$L_{V,T}=\mu RT\left[\sum_{i=1}^{m}(\nu_i\ln c_i)-\ln K_c\right], \quad (15\text{-}91)$$

où

$$\sum_{i=1}^{m}(\nu_i\ln c_i)=\nu_1\ln c_{A_1}+\nu_2\ln c_{A_2}+\ldots-\nu_1'\ln c_{A_1'}-\nu_2'\ln c_{A_2'}-\ldots \quad (15\text{-}92)$$

L'équation (15-91) peut être transformée et la constante d'équilibre K_c remplacée par la constante K_p. De l'équation de Clapeyron

$$p_iV=M_i\mu RT,$$

où M_i est le nombre de moles de la substance considérée, on obtient

$$c_i=\frac{M_i}{V}=\frac{p_i}{\mu RT}. \quad (15\text{-}93)$$

La relation (15-92) peut donc s'écrire sous la forme

$$\sum_{i=1}^{m} \nu_i \ln c_i = \ln \frac{c_{A_1}^{\nu_1} c_{A_2}^{\nu_2} \cdots}{c_{A_1'}^{\nu_1'} c_{A_2'}^{\nu_2'} \cdots} =$$

$$= \ln \left[\frac{P_{A_1}^{\nu_1} P_{A_2}^{\nu_2} \cdots}{P_{A_1'}^{\nu_1'} P_{A_2'}^{\nu_2'} \cdots} (\mu RT)^{\nu_1' + \nu_2' + \ldots - \nu_1 - \nu_2 - \ldots} \right] =$$

$$= \ln \frac{P_{A_1}^{\nu_1} P_{A_2}^{\nu_2} \cdots}{P_{A_1'}^{\nu_1'} P_{A_2'}^{\nu_2'} \cdots} + \ln (\mu RT)^{\Delta\nu}, \quad (15\text{-}94)$$

où

$$\Delta\nu = \nu_1' + \nu_2' + \ldots - \nu_1 - \nu_2 - \ldots$$

Mais, puisque d'après (15-43)

$$K_c = K_p (\mu RT)^{\Delta\nu},$$

il vient

$$L_{V,T} = \mu RT \left[\sum_{i=1}^{m} \nu_i \ln c_i - \ln K_c \right] =$$

$$= \mu RT \left[\frac{\ln P_{A_1}^{\nu_1} P_{A_2}^{\nu_2} \cdots}{\ln P_{A_1'}^{\nu_1'} P_{A_2'}^{\nu_2'} \cdots} + \ln (\mu RT)^{\Delta\nu} - \ln K_c \right]. \quad (15\text{-}95)$$

Comme de (15-43)

$$\ln K_p = \ln K_c - \ln (\mu RT)^{\Delta\nu},$$

on déduit de (15-95):

$$L_{V,T} = \mu RT \left[\sum_{i=1}^{m} \nu_i \ln P_i - \ln K_p \right]. \quad (15\text{-}96)$$

Les équations (15-91) et (15-96) qui établissent une relation entre le travail maximal $L_{V,T}$ dans une transformation à température et volume constants et les constantes K_c et K_p, ont une grande importance. Néanmoins, dans les calculs on leur préfère des relations analogues relatives à la transformation à température et pression constantes. Ces relations s'obtiennent sans difficulté.

Pour se faire une idée d'une réaction réversible à température et pression constantes, il aurait fallu munir les récipients A, B et D (fig. 15-6) de pistons afin d'obtenir des espaces à pression et non pas à volume constant. Dans ce dernier cas, les équations donnant L_I L_{II} et L_{III} auraient dû être complétées de termes tenant compte du travail lié à la variation du volume des récipients A, B et D. En

d'autres termes, pour une transformation à température et pression constantes on aurait eu

$$L_{\mathrm{I}} = \mu RT \ln \frac{c_{H_2}^2}{[H_2]^2} + P_{H_2}\Delta V_A; \tag{15-97}$$

$$L_{\mathrm{II}} = \mu RT \ln \frac{c_{O_2}}{[O_2]} + P_{O_2}\Delta V_B; \tag{15-98}$$

$$L_{\mathrm{III}} = -\mu RT \ln \frac{c_{H_2O}^2}{[H_2O]^2} + P_{H_2O}\Delta V_D, \tag{15-99}$$

où ΔV_A, ΔV_B et ΔV_D sont les variations du volume des récipients A, B et D.

Or, nous savons que $L_{p,\,T}$ est égale au travail de la transformation réversible isotherme et isobare diminué du travail contre les forces de la pression extérieure

$$L_{p,\,T} = L_{\mathrm{I}} + L_{\mathrm{II}} + L_{\mathrm{III}} - \Sigma p\Delta V. \tag{15-100}$$

Pour l'exemple considéré

$$\Sigma p\Delta V = P_{H_2}\Delta V_A + P_{O_2}\Delta V_B + P_{H_2O}\Delta V_D, \tag{15-101}$$

et, donc, dans le cas général

$$L_{p,\,T} = \mu RT \left[\sum_{i=1}^{m} (\nu_i \ln c_i) - \ln K_c\right] \tag{15-102}$$

et

$$L_{p,\,T} = \mu RT \left[\sum_{i=1}^{m} (\nu_i \ln P_i) - \ln K_p\right]. \tag{15-103}$$

On remarque que les équations (15-91) et (15-102) d'une part et les équations (15-96) et (15-103) d'autre part sont les mêmes. Cependant, cela ne signifie nullement que $L_{V,\,T}$ et $L_{p,\,T}$ sont identiques pour le même système. N'oublions pas qu'en déduisant l'équation pour $L_{V,\,T}$ nous avons considéré un système à volume constant, c'est-à-dire que la pression dans les récipients A, B et D est susceptible de varier. Les concentrations et les pressions partielles hors d'équilibre, intervenant dans les équations (15-91) et (15-96) d'une part et dans les équations (15-102) et (15-103) d'autre part peuvent donc être différentes.

Le travail maximal de la réaction est souvent déterminé pour le cas où

$$\sum_{i=1}^{m} (\nu_i \ln c_i) = 0 \tag{15-104}$$

ou bien

$$\sum_{i=1}^{m} (\nu_i \ln P_i) = 0, \tag{15-105}$$

c'est-à-dire pour $c_i = 1$ et $P_i = 1$. Dans ces conditions, les équations du travail maximal, qui mesurent l'affinité chimique, prennent pour le cas général la forme suivante:

$$L = -\mu RT \ln K_c \qquad (15\text{-}106)$$

et

$$L = -\mu RT \ln K_p. \qquad (15\text{-}107)$$

A noter que les valeurs du travail maximal obtenues à partir des équations (15-106) et (15-107) sont différentes puisque dans le cas général $K_p \neq K_c$. Si les valeurs de L sont calculées en tant que différences des potentiels thermodynamiques correspondants pour les cas (15-106) et (15-107), l'écart entre les résultats obtenus sera évident, étant donné que les états initiaux du système déterminés dans un cas par la condition $\sum_{i=1}^{m} (\nu_i \ln c_i) = 0$ et dans l'autre par la condition $\sum_{i=1}^{m} (\nu_i \ln P_i) = 0$ ne sont pas les mêmes *

15-4. Principe de Nernst

Puisque, comme nous l'avons établi, la variation du potentiel thermodynamique d'un système évoluant vers l'état d'équilibre chimique, qui est égale au travail maximal moins le travail contre les forces de pression extérieure, est reliée univoquement aux constantes d'équilibre, il est très important, pour les calculs pratiques, de connaître soit les valeurs du potentiel thermodynamique soit celles des constantes d'équilibre.

La détermination des constantes d'équilibre par l'expérience avec une précision suffisamment élevée est assez difficile à réaliser. Cette difficulté tient d'une part au fait que les valeurs des constantes d'équilibre doivent être déterminées dans un intervalle de température assez large y compris aux températures très élevées et, d'autre part, au fait que la mesure des concentrations et des pressions partielles aux températures élevées est une opération délicate à réaliser avec une précision suffisante. Aussi, le plus souvent a-t-on recours à un procédé dit de « congélation » de la réaction. C'est un fait d'expérience qu'aux basses températures les réactions chimiques se déroulent à une très faible vitesse. De nombreuses réactions s'arrêtent pratiquement à des températures modérées voisines de la température ordinaire. C'est pourquoi si l'on refroidit rapidement un mélange de gaz réagissant chimiquement et se trouvant à l'état d'équilibre à une haute température, on constate que sa composition reste pratiquement inchangée pendant longtemps. C'est ce procédé qu'on appelle congélation de la réaction.

* La condition $P_i = 1$ correspond au cas $\frac{M_i}{V} \mu RT = 1$.

Cependant, étant donné qu'une détermination expérimentale, directe et précise, des constantes d'équilibre pose de grandes difficultés, on préfère déterminer les valeurs du potentiel thermodynamique. Pour les calculs pratiques il est nécessaire de connaître non pas la valeur absolue du potentiel thermodynamique mais sa variation pour les états donnés; pour une réaction isobare-isotherme par exemple

$$\Phi_1 - \Phi_2 = L_{p,T} = I_1 - I_2 - T(S_1 - S_2) \qquad (15\text{-}108)$$

ou, compte tenu de (15-2),

$$\Phi_1 - \Phi_2 = -Q_p - T(S_1 - S_2), \qquad (15\text{-}109)$$

où S_1 et S_2 sont les entropies totales à la température T respectivement pour les produits réactifs et pour les produits formés.

Le premier terme du second membre de l'équation (15-109), qui est l'effet thermique Q_p de la réaction, se détermine facilement par l'expérience. Les valeurs des effets thermiques des réactions sont connues dans un large intervalle de température. Le deuxième terme du second membre de l'équation (15-109) mérite un examen plus détaillé.

Il est évident que les grandeurs S_1 et S_2 peuvent être exprimées par les relations suivantes

$$S_1 = f_1(p, T) + S_{1,0} \qquad (15\text{-}110)$$

et

$$S_2 = f_2(p, T) + S_{2,0}, \qquad (15\text{-}111)$$

où $S_{1.0}$ et $S_{2.0}$ se rapportent à la température 0 K.

En tenant compte de l'équation (4-44), on peut écrire ces relations pour une transformation quelconque sous la forme:

$$S_1 = \int\limits_{T=0}^{T} \frac{c_1}{T} dT + S_{1,0} \qquad (15\text{-}112)$$

et

$$S_2 = \int\limits_{T=0}^{T} \frac{c_2}{T} dT + S_{2,0}. \qquad (15\text{-}113)$$

Pour calculer la valeur de l'entropie à l'aide des équations (15-112) et (15-113), il est nécessaire de connaître comment la chaleur spécifique varie en fonction de la température lorsque cette dernière tend vers le zéro absolu. Si la chaleur spécifique avait encore une valeur finie à $T = 0$ K, la mise en œuvre des équations (15-112), et (15-113) serait impossible parce que pour $T = 0$ K l'intégrale aurait une valeur infiniment grande. L'expérience ne peut pas donner une réponse directe quant à la valeur de la chaleur spécifique à $T = 0$ K, parce que les chaleurs spécifiques, bien que mesurées à des

températures assez basses, voisines du zéro absolu, n'ont jamais été déterminées expérimentalement pour $T = 0$ K. Nous verrons plus loin que cette détermination est en principe impossible.

En outre, il faut connaître les constantes d'intégration $S_{1,0}$ et $S_{2,0}$ intervenant dans les équations (15-112) et (15-113). Dans le cas d'une substance de composition chimique invariable, la détermination de la différence des entropies due à la variation des paramètres de cette substance n'implique pas la connaissance de la constante, d'intégration qui s'annule au cours des calculs. Pour ce qui est des transformations chimiques, les constantes d'intégrations $S_{1,0}$ et $S_{2,0}$ ont des valeurs différentes parce qu'elles se rapportent à des substances dont la composition n'est pas identique au point de vue chimique.

W. Nernst, physicien et chimiste allemand a eu le mérite d'énoncer une hypothèse qui a été ensuite confirmée par l'expérience et a reçu le nom de principe de Nernst ou de troisième principe de la thermodynamique. Le principe de Nernst permet de déterminer les valeurs absolues (calculées à partir de 0 K) de l'entropie des substances. Nernst a donné à son hypothèse l'énoncé suivant: *au voisinage du zéro absolu les entropies de toutes les substances se trouvant à l'état d'équilibre deviennent invariables et égales entre elles* *. Cette proposition constitue justement le principe de Nernst.

On réalise sans peine que le principe de Nernst permet de s'affranchir des difficultés que pose la résolution des équations (15-112) et (15-113). En effet, du principe de Nernst il découle que les dérivées partielles $(ds/dT)_v$ et $(ds/dT)_p$ doivent s'annuler lorsque $T \to 0$, Or, d'après la relation (4-44),

$$c_x = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_x.$$

Par conséquent, lorsque $T \to 0$, les chaleurs spécifiques s'annulent elles aussi et on a

$$\lim_{T \to 0} \frac{c_x}{T} = 0.$$

Cette conclusion est en accord avec des nombreuses données expérimentales relatives aux valeurs des chaleurs spécifiques mesurées aux températures voisines du zéro absolu et notamment avec la formule de Debye (6-10) d'après laquelle les valeurs des chaleurs spécifiques aux températures suffisamment basses (de l'ordre de 20 K et au-dessous de cette valeur) sont proportionnelles au cube de la température absolue (cf. par. 6-1).

Du principe de Nernst il découle immédiatement que pour $T = 0$ les constantes des équations (15-112) et (15-113) sont égales entre elles:

$$S_{1,0} = S_{2,0} = \ldots = \text{const.} \tag{15-114}$$

* Il s'agit des systèmes sous phase condensée.

Plus tard, Planck a montré que les constantes $S_{1,0}$ et $S_{2,0}$, . . ., non seulement étaient égales entre elles mais qu'elles étaient nulles. Planck a donné au principe de Nernst un énoncé plus général : *les entropies de tous les corps de volume fini et de composition homogène diminuent indéfiniment lorsque la température tend vers le zéro absolu.*

Fig. 15-7.

La détermination des valeurs absolues de l'entropie appelle encore une remarque.

L'intégrale $\int\limits_{T=0}^{T} \frac{c_x}{T} dT$ doit être calculée pour une transformation concrète x =const, par exemple, pour une transformation isobare et, dans ce calcul, on doit utiliser la variation de la chaleur spécifique c_x en fonction de la température, qui est connue pour cette transformation, par exemple $c_p = f(T)$. Or, dans le cas général, la transformation (un échauffement à pression constante, par exemple) sera accompagnée de changements de phase, si bien que l'équation qui donne la valeur absolue de l'entropie prendra la forme suivante (fig. 15-7):

$$S = \int\limits_{T=0}^{T_{fus}} \frac{c_{p\,sol}}{T} dT + \frac{r_{fus}}{T_{fus}} +$$

$$+ \int\limits_{T_{fus}}^{T_{éb}} \frac{c_{p\,liq}}{T} dT + \frac{r_{éb}}{T_{éb}} + \int\limits_{T_{éb}}^{T} \frac{c_{p\,gaz}}{T} dT. \quad (15\text{-}115)$$

Les indices affectant les grandeurs intervenant dans l'équation (15-115) sont explicites en soi.

Le principe de Nernst permet, comme nous l'avons déjà indiqué, de calculer les valeurs absolues de l'entropie ; c'est là que réside sa grande importance pratique. Dans le tableau 15-2 nous avons indiqué les valeurs de l'entropie absolue pour certaines substances dans les conditions normales (p = 760 mm Hg, t = 25 °C) ; cette grandeur est généralement désignée par le symbole $S^0_{298,15}$.

Pour calculer la valeur de K_p, on utilise souvent la formule de Planck. De l'équation (15-107) il s'ensuit

$$L_{p,T} = \Phi_1 - \Phi_2 = -\mu RT \ln K_p. \quad (15\text{-}116)$$

Mais

$$\Phi_1 - \Phi_2 = (I_1 - I_2) - T(S_1 - S_2). \quad (15\text{-}117)$$

Comme

$$I_1 - I_2 = -Q_p,$$

Tableau 15-2

Entropie absolue de quelques substances dans les conditions normales

Substance	$S^0_{298,15}$		Substance	$S^0_{298,15}$	
	kJ/(kmole·K)	kcal/(kmole·K)		kJ/(kmole·K)	kcal/(kmole·K)
H_2 (gaz)	130,63	31,20	NH_3 (gaz)	192,76	46,04
H_2O (liq)	70,13	16,75	Al_2O_3 (sol)	51,00	12,18
O_2 (gaz)	144,95	34,62	K (sol)	64,73	15,46
Cl_2 (gaz)	223,12	53,29	SO_2 (gaz)	248,24	59,29
N_2O_5 (gaz)	355,88	85,00			

et

$$Q_p = Q_{p0} + I_2^* - I_1^*,$$

où I_1^* et I_2^* sont les enthalpies absolues, en supposant que $I_{1.0} = I_{2.0} = 0$, on peut écrire :

$$\Phi_1 - \Phi_2 = -Q_{p0} + (I_1^* - I_2^*) - T(S_1 - S_2) = -\mu RT \ln K_p. \quad (15\text{-}118)$$

D'où, en passant aux logarithmes décimaux et en tenant compte du fait que $\mu R \approx 8{,}31$ kJ/(kkal·K), on obtient

$$\lg K_p = \frac{1}{19{,}14}\left[\frac{Q_{p0}}{T} - \frac{I_1^* - I_2^*}{T} + (S_1 - S_2)\right]. \quad (15\text{-}119)$$

Compte tenu de l'équation (15-20)

$$\mathcal{F} = S - \frac{I}{T},$$

cette relation peut être écrite sous la forme :

$$\lg K_p = \frac{1}{19{,}14}\left[\frac{Q_{p0}}{T} + (\mathcal{F}_1 - \mathcal{F}_2)\right]. \quad (15\text{-}120)$$

Cette dernière équation est très importante. A noter que lorsqu'on détermine le potentiel thermodynamique de Planck, on calcule les valeurs des enthalpies à partir du zéro absolu, c'est-à-dire qu'on considère que $I_{1.0}$ et $I_{2.0}$ sont nulles. La valeur de $\mathcal{F}_1$ est égale à la somme des potentiels thermodynamiques de Planck de tous les produits réactifs et $\mathcal{F}_2$ à la somme de tous les potentiels thermodynamiques de Planck des produits formés.

L'intérêt du principe de Nernst ne se mesure pas uniquement aux services qu'il rend dans les calculs. En postulant que l'entropie d'une substance dont la température est voisine du zéro absolu est constante dans toute transformation, on déduit sans peine que dans ce domaine de températures les substances sont incapables de procéder à des échanges de chaleur. Cela a permis à Nernst d'énoncer son principe ainsi : *il est impossible de refroidir une substance jusqu'au zéro absolu en lui enlevant de la chaleur ; le zéro absolu est inaccessible.*

INDEX ALPHABÉTIQUE DES MATIÈRES

D

E

F

G

H

I

K

L

Q

R

S

T

U

V

Z

TABLE DES MATIÈRES

A NOS LECTEURS

Les Editions Mir vous seraient très reconnaissantes de bien vouloir leur communiquer votre opinion sur la traduction et la présentation de ce livre, ainsi que toute autre suggestion.

2, Pervi Rijski péréoulok, Moscou, I-110, GSP, U.R.S.S.

Imprimé en Union Soviétique